ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

109. BAND

MIT 52 ABBILDUNGEN IM TEXT.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1937

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Berg, Richard und **Fahrenkamp, E. S.**, Spezifische Bestimmung und Trennung des Thalliums mit „Thionalid“ 305

Bobrański, B., Über einige Verbesserungen in der Apparatur für die Zentigramm-Elementaranalyse (mit 4 Abbildungen) 338

Buruiană, L., Eine Methode zur Bestimmung von β, β'-Dichlordiäthylsulfid 107

Deckert, W., Zur maßanalytischen Äthylenoxydbestimmung 166

Dietrich, K. und **Schmitt, Karl**, Die photometrische Schnellbestimmung von Kupfer und Nickel in Stählen (mit 2 Abbildungen) . 25

Foschini, Arnaldo, Qualitative Untersuchung auf Säuren in Gegenwart von Thiosulfaten 246

del Fresno, C. und **Aguado, A.**, Bromopotentiometrische Titration von Thallium mit Chloramin (mit 1 Abbildung) 334

Freytag, H., Der Schwefelnachweis in organischen Verbindungen. Darstellung des hierzu benötigten Reagenses 93

Glassmann, B. und **Barsutzkaja, Sarra**, Beiträge zur Kenntnis des Linoxyns und zur Frage der Beeinflussung des Glycerinradikals durch die Oxydation des Leinöls zum Linoxyn 251

Hackl, O., Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin 91

Jensen, E., Eine Reaktion auf Mangan 178

Kramer, G., Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen (mit 12 Abbildungen) 16

Mahr, C. und **Ohle, Hertha**, Thioharnstoff in der quantitativen Analyse I. Eine neue Cadmium-Bestimmung und Trennung des Cadmiums vom Zink 1

Milbauer, J., Über die Bestimmung der Anionen der Arsen- und Selensäuren nebeneinander 171

Njegovan, V. und **Kranjčević, M.**, Über die Bestimmung der Trockensubstanz in flüssigen Lebensmitteln mit Hilfe von Natriumsulfat 403

Quitmann, E., Über die Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in der Luft 241

Reichel, E., Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden 385

Rosenthaler, L., Weiteres über den Nachweis der Elemente in organischen Stoffen 31

Schleicher, A., Das Prinzip des qualitativen Analysenganges (mit 2 Abbildungen) 161

Stadler, P., Eine neue Lecithin-Reaktion und ihre Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren . . . 168

Stoll, K., Beitrag zur Analyse der Stickstoffverbindungen im Meerwasser (mit 4 Abbildungen) 5

Strepkov, S. M., Apparat für heiße Extraktionen verschiedener Art (mit 1 Abbildung) 262

Seite

Szebellédy, L. und **Madis, W.**, Mangan als Katalysator bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumbromat . . . 391

Szegedy, E., Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure (mit 1 Abbildung) 95

Szegedy, E., Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart ihrer in der Biochemie häufigen Begleitverbindungen (mit 6 Abbildungen) 316

Tschawdarov, D., Anwendungsmöglichkeit der Reaktion zwischen Formaldehyd und Alkalibisulfiten in der Oxydimetrie. Oxydimetrische Bestimmung des Eisens (mit 1 Abbildung) 396

Werr, F., Eine Xylenolmethode zum qualitativen Nitratnachweis (mit 1 Abbildung) 81

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. O. Fuchs. P. Haas. H. Hölemann. R. Klockmann. A. Schleicher.

Atomgewichte (Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. Toral und E. Moles. G. P. Baxter und A. H. Hale. T. Batuecas. E. H. Archibald und J. G. Hooley. C. R. Naeser und B. S. Hopkins. F. Hecht und Edith Kroupa. O. Hönigschmid und F. Wittner. M. Dole. F. W. Aston. R. Jungbluth-Ficht und M. Hoeppner. G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman. O. Hönigschmid, K. Wintersberger und F. Wittner. O. Hönigschmid und R. Schlee. O. Hönigschmid und G. Wittmann. O. Hönigschmid und W. Menn) 35

Potentiometrische Titration (W. R. A. Hollens und J. F. Spencer. J. B. Iha. C. Prasad und J. B. Iha. J. Bursuk und A. M. Zanko. W. Jung. W. Grundmann und Ruth Hellmich. Fr. L. Hahn und R. Klockmann. I. M. Kolthoff. A. Osol und M. Kilpatrick. V. K. La Mer und J. Greenspan. H. Leonhardt, W. Moeser und R. Klockmann. M. L. Herzog. W. E. Shenk und F. Fenwick. I. E. Orlow. A. Neuberger. H. Baggesgaard-Rasmussen und F. Reimers) [mit 3 Abbildungen] 110

Literatur (H. Hohn. Erna Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm. E. Späth, H. Thirring, H. Mark, W. Heisenberg und R. Menger. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky. W. Machu. Molisch-Festschrift) 181

Mikrobestimmung von Siedepunkt und Schmelzpunkt, Mikrosublimation (A. A. Benedetti-Pichler und J. A. Rachele. B. L. Clarke und H. W. Hermance) [mit 1 Abbildung]. . . 184

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe (B. L. Clarke und H. W. Hermance. N. Alvárez. H. Jagoda. S. J. Folley und E. A. Rowsell. K. Schwarz) [mit 1 Abbildung] . . . 186

Physikalische und physikochemische Mikromethoden und -apparate (C. Tiedcke. F. Hirata. A. Fink und Ph. Gross) [mit 2 Abbildungen] 188

Mikrogasanalyse (W. F. Bruce) 192

Ermittlung des Gasschwefels (O. Roelen und W. Feißt) . . . 192

Spezifische und selektive Reaktionen (Reagenzien) (Kommission für neue Reagenzien der Union Internationale de Chimie) 266

Seite

Polarographie (H. Hohn. O. H. Müller. A. Rylich. K. Komárek. F. G. Jahoda. M. Tokuoka. A. Winkel und G. Proske. G. Proske. A. Roncato und B. Bassani) 266
Geringe Löslichkeit einiger Phosphormolybdate (I. W. Illingworth und I. A. Santos) 270
Entfernen von Ammoniak und Ammonsalzen mit Formol (A. Hemmeler) 270
Apparat für die katalytische Hydrierung kleiner Substanzmengen (J. Erdös) [mit 1 Abbildung] 270
Literatur (A. Gatterer und J. Junkes) 341
Qualitative Analyse.
Kationen (S. Augusti. V. Macri. A. F. Orlenko. A. Hemmeler) 342
Anionen (J. T. Dobbins und H. A. Ljung. L. Martini) . . 345
Qualitative Analyse (M. B. Stschigol und N. M. Doubinski. F. Pozna und E. Migray. C. H. Greene. J. H. Winkley, L. K. Yanowski und W. A. Hynes. C. N. Potschinok. S. Ishimaru. T. B. Smith. A. G. Kobljanski. A. R. Clark) 422

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

D. Brzeziner. E. Einecke. W. Fischbach. K. Fresenius. O. Fuchs. P. Haas. H. Hölemann. C. Mahr. L. Rössig.

Bestimmungen und Trennungen seltener Metalle (S. Ato. J. A. Scherrer. H. B. Hope, M. Ross und J. F. Skelly. E. H. Swift und C. S. Garner. Fr. Čúta. L. A. Haddock. R. Berge und H. Patzsch. M. Tswett. G. Hesse. E. Lange und K. Nagel. P. W. Selwood. J. F. G. Hicks. E. E. Schumacher und J. E. Harris. F. Trombe. F. M. Schemjakin und T. W. Waschedtschenko. L. Passerini und L. Michelotti. E. L. Nichols und M. Slattery. F. Hernegger. F. Hernegger und Berta Karlik. E. C. Pitzer, N. E. Gordon und D. A. Wilson. L. E. Kaufman. L. C. Hurd. C. H. Kao und T. L. Chang. H. Yagoda. B. Tougarinoff. L. C. Hurd und B. J. Babler) [mit 1 Abbildung] 39
Alkalien (N. A. Tananajew und A. A. Budkewitsch. J. Mika. A. W. Clark und C. O. Willits. F. H. L. Taylor. R. J. Robinson und G. L. Putnam. A. Elias. A. Krassilchik) . . . 117
Aluminium (A. K. Babko. M. Sekino) 120
Bestimmung von Sulfat und Chlorid (M. B. Rane und K. R. Apte. M. P. V. Iyer) 120
Halogene (L. Martini. F. Sierra und F. Burriel. F. Burriel. D. Lewis. I. M. Korenman. H. Vogels) 120
Silber und Gold (Irl C. Schoonover. Shizo Hirano. N. D. Costeanu) 122
Potentiometrische Bestimmung von vierwertigem Osmium (W. R. Crowell und H. L. Baumbach) 123
Trennung und Bestimmung der Platinmetalle (R. Gilchrist und E. Wichers) 123
Nickel und Kobalt (G. Spacu und V. Armeanu. L. Turbin. H. Ditz und R. Hellebrand. G. Spacu und C. Gh. Macarovici. R. Uzel und B. Jezek. A. Craig und L. Cudroff. M. A. Behr) 126
Selen (G. G. Marvin und W. C. Schumb. L. Silverman) . . 128
Mikrochemie.
Qualitative Analyse (C. van Zijp. N. S. Poluektoff und W. A. Nasarenko. C. Frangopol. O. G. Scheinzis. C. J.

Seite

van Nieuwenburg und T. van der Hoek. H. Fritz. R. Jirkovský. P. Krumholz und E. Krumholz. P. Krumholz und H. Watzek. J. Tamchyna. G. Giuliani. P. Saccardi. F. Feigl und E. Rajmann. W. B. Tatarski. S. Ginsburg und H. Pringsheim. H. Pringsheim und F. Loew. R. Willstätter und H. Kraut. R. Willstätter, H. Kraut und W. Fremery) 195

Quantitative Analyse (P. Wenger, Ch. Cimerman und M. Wyszewianska. F. Hecht und R. Reissner. M. Möller und G. Schlegel. M. W. Gaptschenko. C. Şumuleanu und G. Ghimicescu. L. Wolf, W. Düsing und A. Martos. A. Stock. A. Martos. A. Friedrich und S. Rapoport. J. S. Hughes und J. R. Withrow) 204

Aluminium (C. van Zijp) 209

Tüpfelcolorimetrisches Verfahren zur quantitativen Schätzung kleiner Vanadinmengen in Vanadinerzen (W. A. Silbermintz und K. P. Florenzki) 209

Kieselsäure (K. Schoklitsch. P. Pascal) 210

Alkalien (C. H. Greene. H. V. Churchill, R. W. Bridges und A. L. Miller. Christina C. Miller und Florence Traves. W. Daubner. A. Winkel und H. Maas) 271

Bestimmungen mittels Anthranilsäure (R. J. Shennan, J. H. F. Smith und A. M. Ward. H. R. Fleck, F. J. Greenane und A. M. Ward) 275

Bestimmung von Niob in Stahl (L. Silverman) 277

Jodometrische Bestimmung des Kupfers (M. R. Huerre. L. O. Hill) 278

Wolfram (Z. Raichinstein und N. Korobow. A. del Campo und F. Sierra) 278

Bestimmung von Chrom in Chromoxyd (G. F. Smith, L. D. Mc Vickers und V. R. Sullivan) 346

Bestimmung des Wismuts (W. C. Blasdale und W. C. Parle. L. Kieft und G. C. Chandlee) 347

Trennung des Aluminiums von Zink, Beryllium und Magnesium (F. H. Fish und J. M. Smith. J. Dewar und P. A. Gardiner. H. T. S. Britton. J. A. Tschernichow) 348

Nachweis und Bestimmung der Halogene (I. Roberts. I. M. Korenman. P. G. Popow. L. Chelle. Fr. L. Hahn. R. H. Hamilton) 349

Selen (P. Spacu. Raluca Ripan-Tilici. H. Lindhe. W. C. Coleman und R. C. Mc Crosky. W. Hirsch, H. Wiegand und A. Dietzel. H. Wiegand, A. Dietzel und E. Zschimmer) 352

Erdalkalien (A. W. Winogradow. A. Ievinš. A. M. Wassiljew und L. A. Wassiljewa. J. Haslam. P. Christol und J. Fourcade. J. Cervinka. A. Okáč. J. P. Mehlig. N. A. Tananaeff und J. D. Frolow) 431

Chrom (D. Brard. H. H. Willard und Philena Young. Caeser. G. Tomarchio. F. J. Tromp. K. N. Todorović und V. M. Mitrović. R. Flatt und X. Vogt. H. E. Rose. G. Fr. Smith und G. P. Smith. G. F. Smith und A. Getz. T. Cichocki. Fr. W. Scott. L. Stahl und Fr. Bischof) (mit 1 Abbildung) 436

Phosphor, Phosphorsäure (R. Gros. H. Terlet und A. Briau) 441

Bestimmung von Molybdän- und Phosphorsäure nebeneinander (S. Ishimaru) 443

Sulfatbestimmung (A. M. Wassiljew und O. S. Tschmyr-Korssunskaja) 444

Seite

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Drexler. O. Frhr. v. Lupin.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Säuren (I. Lange. G. F. Nadeau und L. E. Branchen. D. G. Kerr. A. E. Hill und W. M. Malisoff. S. I. Schodzew. E. M. Johansen) [mit 1 Abbildung] 55

Nachweis von p-Phenylendiamin (O. Heim) 59

Analysenmethoden zum Nachweis und zur Bestimmung verschiedener organischer Säuren (D. Weihe und P. B. Jacobs. M. Pesez. R. P. Urinsson. F. Bruce. J. W. Ssaposhnikowa. W. Butkewitsch. A. Castiglioni. A. J. Steenhauer. A. W. Winogradow und E. A. Ostroumowa) [mit 1 Abbildung] 129

Reaktion zur Erkennung von Vanillin und Lignin (P. Fourment und H. Roques) 135

Reagenzien zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen (H. H. Lei, P. P. T. Sah und Ch. Shih. P. Chen) 135

2, 4, 6-Trinitrobenzoylchlorid als Reagens für die Identifizierung von Alkoholen (M. Ch. Chang und C. H. Kao. G. B. Malone und E. E. Reid) 136

Analyse von Methylenblau (K. O. Schtscherbatschew) . . . 136

Acetonbestimmung in Methyl- und Äthylalkohol (S. D. Sunawala und M. C. T. Katti. W. M. Marriott) 137

Trennung des n-Hexans und des n-Octans von ihren Isomeren (B. L. Moldawski und S. J. Liwschitz. A. Schaarschmidt und M. Marder) 137

Bestimmung des Indols durch Dialyse (D. C. B. Duff und R. Holmes) 138

Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel (F. J. Sowa, V. G. Arcadi und J. A. Nieuwland. F. E. Williams und E. Gebauer-Fuelnegg) 138

Aldehyde (P. Rumpf) 139

Alkohole (A. C. Lansing. L. M. Christensen und E. I. Fulmer. L. F. Goodwin. S. S. Aiyar und P. S. Krishnan. M. Flanzy. F. M. Biffen und F. D. Snell) 140

Zersetzung von Fructose im Quarzlicht bei Gegenwart von Pyridin (R. Cantieni) 148

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas. C. Mahr. R. Strohecker.

Untersuchung von Bier, Bierroh- und Zwischenerzeugnissen (K. G. Schulz und G. Kunisch. H. Siegfried. R. Otto. A. Götz. S. Rosier. B. Lampe und R. Deplanque. F. Eckhardt. D. A. Coleman und S. R. Snider. J. De Clerck. F. Tombeur und J. De Clerck. Olli Ant-Wuorinen. F. M. Wieninger) 60

Untersuchung von Honig und Kunsthonig (K. Täufel, M. de Mingo und H. Thaler. G. Büttner. Moreaux) 63

Untersuchung von Käse (G. Schwarz, Ottmar Fischer und O. Kahlert. Ch. Brioux und E. Jonis) 64

Untersuchung von Essig (W. Ruziczka. L. Klinc) 64

Seite

Untersuchung von Kaffee und Kakao, bezw. Schokolade (A. Faure und R. Pallu. A. Guillaume und Ch. Lefranc. G. R. Janssen und V. R. Dehut. M. Allinne) 148
Vorkommen von Piperidin im schwarzen Pfeffer (E. Späth und G. Englaender) 150
Enzymuntersuchungen (I. A. Smorodinzew und J. N. Laskowskaja. A. K. Balls, T. L. Swenson und L. S. Stuart. W. R. Johnston, S. Redfern und G. E. Miller) 150
Literatur (A. Behre) 211
Apparate (A. Hanak) [mit 3 Abbildungen] 212
Untersuchung von Lebensmitteln (R. Strohecker, R. Vaubel und K. Breitwieser. M. Krajčinović. A. C. Bose. B. Visintin. N. S. Poluektoff und I. J. Ssoloweitschik. H. J. Wichmann und P. A. Clifford. A. Kling, E. Gelin und J. Demesse. B. Lampe und R. Deplanque. F. De Pirro. F. Th. van Voorst. S. Schmidt-Nielsen und C. F. Pettersen. J. Lavollay. G. N. Thomis. J. S. Clayton und R. K. Larmour. Florentin und Munch) 213
Zucker (E. Saillard und R. Saunier. J. Pucherna. J. G. Davies. V. Kořán. Otto Meyer. A. Dolinek. K. Smoleński und T. Pietrzykowski. D. C. Jackson. F. W. Zerban. F. W. Zerban und C. A. Gamble. C. J. de Wolff. W. Paar. G. Buogo. G. G. Kindt. S. J. Osborn und J. H. Zisch. H. S. Paine und R. T. Balch. H. C. Gore. E. Naehring. E. Landt und H. Witte. A. P. Schulz und G. Steinhoff. G. Steinhoff. O. Spengler und St. Böttger. K. Šandera und A. Mirčev. J. Vasatko und D. Panzer. G. Gollnow. R. F. Jackson und J. A. Mathews. R. F. Jackson, J. A. Mathews und W. D. Chase. W. R. Fetzer, J. W. Evans und J. B. Longenecker. F. W. Zerban und M. H. Wiley. G. Bruhns. A. E. Case und W. J. Price. C. Giorgio. I. Napoli. S. W. Cole. P. Guarnieri. P. Pavlas. R. Ofner und I. Gracko. R. Ofner. J. Vondrák. O. Spengler und W. Meyer. O. Spengler und F. Tödt. J. O. Halverson und F. W. Sherwood. P. A. Shaffer und M. Somogyi. K. Szahlender. R. Laster. A. M. Malkow. A. S. Rundle. V. H. Morris und E. F. Wesp. J. Dědek, E. Grut und V. S. Pedersen. Fr. R. Bachler. A. H. Ware. J. Šatava. F. Trost. B. Drews. O. Spengler und K. Zablinsky. F. Baerts und P. Delvaux. S. J. Osborn. A. Castiglioni. M. Wagenaar. A. Schultz und G. W. Kirby. O. Spengler und R. Weidenhagen. J. Štěrba-Böhm) . . 218
Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern (K. Heller, G. Kuhla und F. Machek. S. S. Mihołić. L. Fresenius. W. Sack, W. Wahle, K. Weigner und G. J. Zellner. H. Köhler, A. Veit und O. Weilguny) 232
Untersuchung von Wasser (N. Gussew. P. Kaschinsky) . . 279
Untersuchung von Milch und Milchprodukten (Raluca Ripan-Tilici und C. Drăgulescu. W. D. Kooper. M. v. Dungern und G. Nelz. J. W. E. Harrisson. G. D. Elsdon und J. R. Stubbs. H. J. Evans. H. A. Williams. I. W. Blood und A. Rowlands. W. Leithe und Erika Müller. R. Turnau. H. Kluge. H. Barkworth. J. F. Phelan. E. Kuhn. E. Zapatero. J. E. Jacobsen. J. Müller. Ch. F. Poe und R. R. Schafer. Elisée Tchetcheroff. F. H. Mc Dowall und R. M. Dolby. T. St. G. Jones. M. Somogyi. F. H. Mc Dowall und A. K. R. Mc Dowell. F. H. Mc Dowall. L. H. Lampitt und H. S. Rooke. A. Burr, H. Schlag und E. Kollstede. L. K. Lapinski. J. M. Clavera und F. Moreno-Martin. M. Polo-

Seite

novski und F. Martin. M. Polonovski und F. Moreno-Martin. F. Moreno-Martin. W. Ritter. R. J. Mc Ilroy. G. Schwarz, O. Fischer und H. Stotz. D. H. Jacobsen. M. Déribéré. M. H. French und W. D. Raymond. E. C. Thompson und R. S. Fleming. S. L. Tuckey. L. Buruiana) 355

Mikrochemische Untersuchung von Wasser (J. Just und A. Szniolis. R. Baril. L. A. Goldenberg. J. W. Ellms und S. J. Hauser. F. R. Mc Crumb. F. R. Mc Crumb und W. R. Kenny. N. J. Howard und R. E. Thompson) 367

Mikrovolumetrische Bleibestimmung (M. W. Gaptschenko) . . 370

Allgemeine Untersuchungsmethoden (H. Schmidt-Hebbel. N. D. Sylvester und E. B. Hughes. W. M. Seaber. A. M. Goldberg. H. Kühl) 444

Untersuchung von Kaffee, Tee, Kakao, Schokolade (C. Griebel. E. Bürgin und M. Streuli. A. Steinmann. G. R. Janssen) 447

Vitaminuntersuchung (R. Strohecker und R. Vaubel) . . . 448

Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser (E. Remy und H. Enzenauer) 449

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. Erika Frohwein. R. Klockmann. R. Strohecker.

Stärke (L. W. Jirak. A. Parlow. W. Seck). 66

Kautschuk (E. W. Oldham, L. M. Baker und M. W. Craytor. W. Bolotnikow und W. Gurowa. I. Taranenko. A. F. Hardman und H. E. Barbehenn. S. Minatoya, I. Aoe und I. Nagai. B. Krepss. Eugenie Cheraskowa und L. Weisbruth. I. Mogoritschewa. E. J. Stuber und M. I. Archangelskaja. S. Ginsburg und A. Dereganskaja. W. Kreps. W. G. Schaposchnikow und N. A. Kalinitschewa. N. A. Liwschitz und W. F. Polikarpowa. I. E. Filinow und W. P. Schatalow. S. Minatoya, T. Ebe und I. Aoe. F. Isrjumow. J. Kusina und A. Ssimakowa) . 71

p_H-Messung in Böden (H. Wartenberg. E. Pfeil. C. Du Rietz) [mit 1 Abbildung] 76

Verwendung von Olivenöl als Schmieröl für Motoren (B. Angla) . 152

Teer (E. L. Lederer. H. J. van Royen, H. Grewe und K. Quandel. C. Holthaus) 152

Feuchtigkeitsbestimmung in Futtermitteln (A. E. Treloar und B. Sullivan. B. L. Elphick und P. R. Mc Mahon) . . . 158

Bestimmung des Kaliums in Mischdüngern (J. D'Ans) 158

Cellulose (A. J. Phillips. L. Pelet und L. Grand. R. Haller. T. B. Bright. C. Birtwell, D. A. Clibbens und B. P. Ridge. W. O. Snelling. W. D. Bancroft) 235

Methode zur Bestimmung von Schwefel in Sulfitablauge und organischen Verbindungen mittels Kaliumpermanganats (R. N. Pollock und A. M. Partanski) 238

Cellulose (M. Demougin. J. M. Jesrijelew und L. S. Ssoloweitschik. D. B. Judd. D. L. Mc Adam. M. S. Kantrowitz und R. H. Simmons. F. R. Filz. H. Fink, R. Stahn und A. Matthes. L. Lilienfeld. J. W. Mc Bain und W. L. Mc Clatchie. D. M. Greenberg und M. M. Greenberg. R. H. Wiles. Y. C. Tang und H. L. Wang. Erich Schmidt und E. Graumann. Erich Schmidt, R. Schnegg, W. Jandebeur, Margarete Hecker und W. Simson. Erich Schmidt,

Seite

Y. C. Tang und W. Jandebeur. B. Schulze und E. Rieger. P. Guillot. R. M. Cobb und D. V. Lowe. F. T. Carson. R. M. Cobb. L. Vidal und P. Goldsmid. H. Ahlquist. S. Köhler. C. V. Palmrose. W. S. Hendrixson. R. N. Miller und W. H. Swanson. H. John und F. W. Poppe) 281
Ammoniak (L. C. Pan. I. Taranenko) 299
Methode zur Bestimmung der Dicke von Zinnüberzügen auf Stahl (S. G. Clarke) 300
Lacke (C. E. Watts. H. J. Lucas. H. Anderson. L. A. Wetlaufer. E. L. Baldeschwieler, W. J. Troeller und M. D. Morgan. J. R. Stewart. L. C. Beard, W. L. Shipp und W. E. Spelshouse. J. R. Kiehl. L. Clément, G. Rivière und A. Honnelaitre. C. J. Opp) [mit 1 Abbildung] 370
Zement (A. Hanslitschek. R. Bukowski. P. Schläpfer und R. Bukowski. C. R. Platzmann. V. Rodt. W. Marschner. A. A. Berk und P. S. Roller. S. S. Korol. F. Diener. N. I. Medwedy. R. W. Stenzel und S. B. Morris. H. Woods, H. H. Steinour und H. R. Starke. W. P. White. S. B. Biddle und J. W. Kelly. W. Lerch. E. Marcotte. R. Scheibe. A. Steopoe. V. di Salvo Sardofontana. I. W. Schpakow. O. Graf. Haegermann. G. Malquori. P. J. Corriquiriborde. W. W. Kind) 449
Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Dinasgegenständen (A. N. Schtschukarew und W. D. Ziegler) 464

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius.

Analysengang zur Unterscheidung von mehreren Hundert pharmazeutischen Proben (C. A. Rojahn) 79
Erfahrungen bei der Arzneimittelprüfung (B. Schwenke. H. Kaul) 79
Literatur (E. Merck) 240
Bestimmung von elementarem Schwefel (H. R. Fleck und A. M. Ward) 240
Äther (S. G. Liversedge. A. Wøhlk) 300
Nachweis von Glycerin in Lebensmitteln und arzneilichen und kosmetischen Zubereitungen (K. Täufel und H. Thaler) . . 301
Tinkturen (P. W. Danckwortt. A. Mayrhofer und A. Beck. H. Schrader) 301
Praktische Anwendungsgebiete der Kolloide (E. Boye) 302
Bestimmung von Methylsalicylat, Menthol und Campher in Mischungen (H. J. Hosking, F. D. Snell und F. M. Biffen) . . 381

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius.

Nachweis von Brandstiftungen (H. Schmidt-Hebbel. H. Kockel und F. Timm. Öskar Schmidt) 302
Blutalkoholbestimmung (H. Elbel) 303
Chemisch-toxikologischer Nachweis der Blausäure (C. Gerin) . 303
Arsen (E. Kohn-Abrest. W. A. Davis und J. G. Maltby) . 303
Bestimmung von Quecksilber in Eingeweiden (C. Newcomb, S. R. Naidu und K. S. Varadachar. C. Newcomb) 383

Thioharnstoff in der quantitativen Analyse I.

Eine neue Cadmium-Bestimmung und Trennung des Cadmiums vom Zink.

Von

C. Mahr und **Hertha Ohle.**

[Eingegangen am 2. März 1937.]

Die Bestimmung des Cadmiums und insbesondere seine praktisch wichtige Trennung vom Zink ist ein oft bearbeitetes Problem der analytischen Chemie. Die Fällungen des Cadmiums mit Carbonat, Ammoniumphosphat oder Oxychinolin sind bei Anwesenheit vieler anderer Elemente nicht anwendbar. Für die Trennung vom Zink kam bisher entweder die doppelte Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwefelsaurer Lösung in Betracht, die nach W. Meigen und O. Scharschmidt[1]) die beste Trennungsmethode darstellt, oder man versuchte elektrolytische Trennungen, z. B. durch Abscheidung des Cadmiums aus bisulfathaltiger Lösung nach W. D. Treadwell und K. S. Guiterman[2]), die aber nach der Arbeit von Erna Brennecke[3]) alle nicht ganz vollständig verlaufen. Besser gelingt offenbar die Abtrennung kleiner Cadmiummengen vom Zink mit Hilfe der Methode der inneren Elektrolyse[4]). Eine Verbesserung gegenüber diesen teils umständlichen, teils nur bei ganz genauer Einhaltung der Vorschriften sicheren Methoden brachte hier wie in vielen anderen Fällen die Einführung organischer Reagenzien. R. Berg und O. Wurm[5]) konnten zeigen, daß es gelingt, sehr kleine Cadmiummengen neben einem großen Überschuß von Zink durch Fällung als Cadmiumjodwasserstoffsaures Naphthochinolin $(C_{13}H_9N)_2H_2[CdJ_4]$ und Titration dieses Salzes mit Jodat in befriedigender Weise zu bestimmen.

Man kann jedoch die Lösung schwieriger analytischer Trennungsprobleme nicht nur von der Einführung spezifischer Fällungsmittel für die einzelnen Ionen erhoffen, sondern auch durch Anwendung von Komplexbildnern erreichen, die in ähnlicher Weise wie die bisher schon bekannten und benutzten Komplexbildner Ammoniak, Cyanid, Tartrat und andere mehr, mit einzelnen Metallen zu Komplexen zusammen-

[1]) Diese Ztschrft. **64**, 212 (1924). — [2]) Diese Ztschrft. **52**, 459 (1913). [3]) Diese Ztschrft. **75**, 321 (1928). — [4]) J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja, diese Ztschrft. **107**, 34 (1936). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927); vergl. diese Ztschrft. **98**, 287 (1934).

treten können. Im Verlaufe von Untersuchungen[1]) über die Anwendung des Thioharnstoffes $CS(NH_2)_2$ in der quantitativen Analyse ergab sich, daß wir in dieser Verbindung einen typischen Bildner von Amminkomplexen vor uns haben, der im Gegensatz zum Ammoniak selbst und dessen meisten Substitutionsprodukten die wertvolle Eigenschaft hat, auch in saurer Lösung mit einer Anzahl von Elementen Einlagerungskomplexe zu bilden. In Verbindung mit der Anwendung anorganischer Komplexverbindungen oder organischer Fällungsmittel ergeben sich hierdurch Trennungsmöglichkeiten, die bisher nicht vorlagen.

In früheren Veröffentlichungen[2]) konnte gezeigt werden, daß durch die Ausfällung mit dem Anion des Reineckesalzes $[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]'$ sowohl Kupfer als auch Quecksilber aus saurer Lösung bequem abzuscheiden und von allen praktisch in Frage kommenden Elementen zu trennen sind. In Gegenwart von Thioharnstoff geben nun auch noch andere Elemente in saurer Lösung mit Reineckesalz Fällungen, von denen das Cadmiumsalz $[Cd(ThH)_2]\left[Cr\begin{matrix}(CNS)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_2$[3]) sich als sehr geeignet erwies zur Bestimmung des Cadmiums und dessen Trennung vom Zink. Man kann den Cadmiumniederschlag nach dem Trocknen bei 110—120° als solchen wägen, wobei der geringe Cadmiumgehalt von nur 12,47% Cd vorteilhaft ist, oder man führt das im Niederschlag enthaltene Chrom in Chromat über und bestimmt dieses titrimetrisch. Neben der erwähnten Fällung des Cadmiums nach R. Berg und O. Wurm hat diese Fällungsform des Cadmiums den Vorteil, daß sie durch größere Mengen Chlorid nicht wie dort gestört wird und daß sie die Wägung des Niederschlages gestattet, wobei dieser sich aber auch rasch durch Titration mit einer wohl immer zur Verfügung stehenden eingestellten Thiosulfatlösung bestimmen läßt. Durch einmalige Fällung nach der unten gegebenen Vorschrift wurde das Cadmium von As, Sb, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Al, den Erdalkalien und Alkalien getrennt. Vor allem aber wurde die Trennung von Zink untersucht. Es gelang ohne weiteres, noch 1 *mg* Cd neben 1 *g* Zink, also 0,1% Cd im Zink, durch einmalige Fällung genau zu bestimmen. In Hinblick auf die einfache Wismut-Cadmium-Trennung durch Ausfällung des Wismuts als BiOJ nach R. Strebinger und G. Ortner[4]) ist wichtig, daß sich das Cadmium auch neben einem Überschuß von Jod-Ionen ohne Störung als Thioharnstoffreineckat ausfällen läßt.

Folgende Analysenvorschrift gilt für die Bestimmung des Cadmiums als $[Cd(ThH)_2]\left[Cr\begin{matrix}(CNS)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_2$.

[1]) C. Mahr, diese Ztschrft. **94**, 161 (1933); **97**, 96 (1934). — [2]) C. Mahr, Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 386 (1935); diese Ztschrft. **104**, 241 (1936). — [3]) ThH = Thioharnstoff. — [4]) Diese Ztschrft. **107**, 14 (1936).

Die zu untersuchende Cadmiumsalzlösung kann bis normal an freier Mineralsäure sein. In Gegenwart sehr großer Fremdmetallmengen vermindert man die freie Säure auf etwa 0,1 n. Neutrale Lösungen sind entsprechend anzusäuern. Die Lösung versetzt man mit so viel 5%iger, filtrierter Thioharnstofflösung, daß der Gehalt an Thioharnstoff etwa 1% beträgt. Zur Fällung des Cadmiums setzt man eine filtrierte, ebenfalls etwa 1% Thioharnstoff enthaltende Lösung von Reineckesalz in mäßigem Überschuß hinzu. Man läßt $^1/_2$—1 Stde. unter gelegentlichem Umschwenken in Eiswasser stehen und filtriert dann den blaßroten, feinkrystallinen Niederschlag in einen Glasfiltertiegel ab. Becherglas und Niederschlag wäscht man mit eiskalter, 1%iger Thioharnstofflösung aus und verdrängt den Thioharnstoff der Waschflüssigkeit schließlich durch 3—4maliges Auswaschen mit kleinen Mengen eisgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird bei 110—120° getrocknet und die Cadmiummenge mit Hilfe des Faktors 0,1247 (log F = 0,09592—1) berechnet.

Beabsichtigt man, den Niederschlag zu titrieren, so kann man die Oxydation zum Chromat auf zweierlei Weise durchführen. Nach der einen Methode filtriert man wie bei der gravimetrischen Bestimmung durch einen Glassintertiegel, unterläßt jedoch das Auswaschen mit Alkohol, sondern gibt auf den mit Thioharnstofflösung ausgewaschenen Niederschlag etwas festes Kaliumcyanid und löst durch aufgespritztes heißes Wasser die Substanz auf. Die entstehende Lösung versetzt man mit 1 *ccm* n-Salzsäure, $^1/_2$ *ccm* 1%iger Mangansulfatlösung und so viel Schwefelsäure, daß die Lösung daran etwa einfach normal ist, fügt 2 *g* Kaliumbromat hinzu und kocht, bis kein Brom mehr entweicht. Man filtriert nun das nichtgelöste Mangandioxyd ab, versetzt mit 5 *g* Ammoniumsulfat und beseitigt durch längeres Kochen den Überschuß des Bromates. In der abgekühlten Lösung titriert man das nach Zusatz von Kaliumjodid ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 1,8735 *mg* Cd (log F = 0,27266).

Ebenso rasch führt jedoch folgende Arbeitsweise zum Ziel: Man bringt den Cadmiumniederschlag auf ein quantitatives Filter, wäscht mit 1%iger Thioharnstofflösung aus, verascht das Filter in einem kleinen Nickeltiegel und glüht schwach, um alle organischen Stoffe zu zerstören. Den Rückstand schmelzt man mit einer kleinen Menge Natriumsuperoxyd auf, löst die chromathaltige Schmelze, verdünnt und kocht zur Zerstörung des überschüssigen Peroxyds $^1/_4$ Stde. lang. Man versetzt mit Kaliumjodid und titriert das nach dem Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure ausgeschiedene Jod in der bekannten Weise mit Thiosulfatlösung.

Die Auswahl der angeführten Beleganalysen ist so getroffen, daß neben einigen Analysen, die dem durchschnittlichen Ergebnis entsprechen, auch jeweils die Bestimmungen angeführt werden, deren

Werte sich am weitesten nach oben oder unten von den theoretischen entfernen.

Analyse von $[Cd(CS(NH_2)_2)_2]\left[Cr\begin{matrix}(CNS)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_2$: Chrom berechnet: 11,54%, gefunden 11,54, 11,53%. Schwefel berechnet: 35,57%, gefunden: 35,2, 35,8%.

Titrimetrische Bestimmungen:

Cd gegeben *mg*	Cd gefunden *mg*	Abweichung *mg*	Bemerkungen
1,018	1,049	+ 0,031	mit 0,04 n-Thiosulfatlösung titriert
$5,09_3$	$5,10_5$	+ $0,01_2$	Oxydation durch Schmelzen mit Na_2O_2
$10,18_5$	$10,17_5$	— $0,01_0$	Oxydation durch Schmelzen mit Na_2O_2
$10,18_5$	$10,21_0$	+ $0,02_5$	Oxydation durch Schmelzen mit Na_2O_2
25,17	24,92	— 0,25	Oxydation mit Bromat
5,03	5,11	+ 0,08	Oxydation mit Bromat
$10,18_5$	$10,23_3$	+ $0,04_8$	neben je 10 *mg* Co, Ni, Fe, Mn, Al, Cr
$10,18_5$	$10,21_0$	+ $0,02_5$	neben je 10 *mg* Sb und As
$10,18_5$	$10,14_0$	— $0,04_5$	neben 0,5 *g* KJ
$10,18_5$	10,21	+ $0,02_5$	neben 1 *g* Zink als Sulfat
$5,09_3$	5,12	+ $0,02_7$	neben 1 *g* Zink als Sulfat
1,018	1,041	+ 0,023	neben 1 *g* Zink als Sulfat

Gravimetrische Bestimmungen:

Zu den gravimetrischen Bestimmungen ist folgendes zu bemerken: In Anbetracht des geringen Cd-Gehaltes der Niederschläge wurden die Wägungen bis herab zu 10 *mg* Cadmium auf einer gewöhnlichen Analysenwaage vorgenommen. Zur Wägung der Niederschläge, die 2—5 *mg* Cadmium entsprachen, wurde eine Waage benutzt, die, aus einer gewöhnlichen Analysenwaage durch Erhöhung der Empfindlichkeit, Einbau einer Luftdämpfung und einer automatischen Bruchgrammauflage (W. Spoerhase, Gießen) hervorgegangen, die Ablesung von 0,02 *mg* auf der Skala gestattet, während die Zehntelmilligramme durch Verschieben des 5 *mg*-Reiters auf dem mit 100 Kerben versehenen Waagebalken eingestellt werden. Zur Ausschaltung des Einflusses der schwankenden Temperatur und der wechselnden Luftfeuchtigkeit wurden die unter einer Glasglocke erkalteten und mit einem Rehleder abgewischten Tiegel, nachdem sie $^1/_2$ Stde. lang in der Waage auf einer Nickelunterlage gestanden hatten, gegen einen Tiegel gleicher Größe und Form ausgewogen, der als Tara stets in der Waage verblieb. Durch diese der üblichen mikroanalytischen Praxis entlehnte Arbeitsweise konnten wir erreichen, daß die Auswagen trotz starker Wärmeschwankungen in dem zum allgemeinen Gebrauch bestimmten Wägezimmer stets bis auf etwa

2—3 hundertstel Milligramm konstant blieben. Man kann also ohne besondere mikroanalytische Technik auf diese Weise 20 *mg* Niederschlag mit 0,1—0,2% Fehler wägen. Da die modernen Fällungsreagenzien oft Niederschläge mit weniger als 20% Gehalt an gesuchtem Stoff ergeben, so lassen sich also noch 2—5 *mg* eines Stoffes nach diesem Zentigramm-Verfahren ohne größere Vorsichtsmaßnahmen genau genug bestimmen.

Cd gegeben *mg*	Cd gefunden *mg*	Abweichung *mg*	Bemerkungen
25,25	25,18	— 0,07	
50,50	50,61	+ 0,11	
50,50	50,20	— 0,30	
12,59	12,80	+ 0,21	
5,09	5,09	± 0	
5,09	5,12	+ 0,03	
2,55	2,55	± 0	
2,55	2,53	— 0,02	
2,55	2,57	+ 0,02	
5,09	5,09	± 0	neben je 10 *mg* Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al
5,09	5,08	— 0,01	neben 2,5 *g* Zink als Sulfat
5,09	5,21	+ 0,12	neben 1,0 *g* Zink als Sulfat
5,09	5,10	+ 0,01	neben 1 *g* KJ.

Marburg/Lahn, Chemisches Institut der Universität.

Beitrag zur Analyse der Stickstoffverbindungen im Meerwasser.

Von

Karl Stoll.

Aus der Biologischen Forschungsanstalt Hiddensee.

Ausgeführt mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

[Eingegangen am 28. Januar 1937.]

I. Die Neßler-Reaktion im Meerwasser.

Die quantitative Bestimmung des Ammonium-Ions im Meer- und Süßwasser hat in neuerer Zeit wiederum mannigfache Umwandlungen und Verbesserungen erfahren[1]). Im allgemeinen wird dem colorimetrischen

[1]) R. Danet, Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **16**, 68 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 427 (1934). O. G. Ibáñez, An. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 897 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 447 (1935). H. F. Kuisel, Helv. Chimica Acta **18**, 178 (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 133 (1935). S. Kühnel Hagen, diese Ztschrft. **83**, 164 (1931). H. E. Wirth und R. J. Robinson, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 293 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 68 (1934).

Meßprinzip vor den Methoden der direkten Titration der Vorzug gegeben, da diese nur bei Anwendung einer komplizierten Destillationsapparatur zuverlässigere Werte anzeigen als das Neßler-Reagens. Die Einführung des Stufenphotometers zur Messung geringer Absorptionsdifferenzen ermöglicht es nun, mit Hilfe eines geeigneten Lichtfilters auch in gefärbten Flüssigkeiten Spuren von Ammoniakstickstoff mit diesem Reagens zu erfassen (bis 0,003 *mg* NH_3/Liter), wenn für vollständige Entfernung der störenden Niederschläge Sorge getragen und das Reagens nach einer bestimmten Vorschrift hergestellt wird [Wirth und Robinson[1])].

Für die Praxis der hydrochemischen Analyse gewinnen die Methoden der Ermittelung des Ammoniumgehaltes dadurch ein erhöhtes Interesse, daß die Feststellung des limnologisch wichtigen Gesamtstickstoffgehaltes auf jene zurückgeführt werden kann [L. W. Winkler[2])], wobei jede Destillation vermieden wird. Die Winklersche Proteidammoniakbestimmung hat sich in der chemischen Meeresforschung bisher nicht durchgesetzt, was jedoch teilweise mit den Schwierigkeiten der Neßlerisierung überhaupt zusammenhängt. Ich habe inzwischen eine Umgestaltung des Aufschlußverfahrens vorgenommen, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden sollen.

Gleichzeitig habe ich die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die nach den Angaben von Wirth und Robinson[3]) weitgehend von der Zusammensetzung des Neßler-Reagenses, der Ammoniumkonzentration und der Gegenwart reaktionsfremder Ionen abhängt, einer erneuten Nachprüfung unterzogen, über die im folgenden berichtet wird.

Die optischen Messungen wurden mit einem Zeiss-Pulfrich-Stufenphotometer unter Vorschaltung des Lichtfilters S 43 (Filterschwerpunkt bei $\lambda = 430\ \mu\mu$) in der Weise vorgenommen, daß zu 100 *ccm* Lösung tropfenweise 2 *ccm* Reagens gegeben wurden; nach 15 min wurde die Extinktion gegen gleichartig behandeltes, mit Kaliumhydroxyd zweimal destilliertes Wasser festgestellt. Als Farbstandard diente eine Ammoniumchloridlösung von bekanntem Gehalt.

Herrn Prof. Dr. E. Leick, Direktor der Biologischen Forschungsanstalt Hiddensee, bin ich für die weitgehende Unterstützung meiner Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Goroncy, Direktor des Instituts für Gerichtliche Medizin der Universität Greifswald, für die bereitwilligste Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie eines Stufenphotometers mit sämtlichem Zubehör größten Dank schuldig. Herrn Prof. Dr. Krüger vom Physikalischen Institut verdanke ich die leihweise Benutzung von zwei 25 *cm*-Absorptionsröhren.

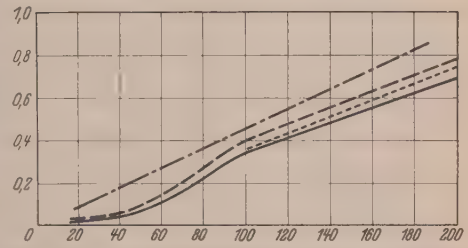
1. Herstellung des Reagenses.

Die zahlreichen Vorschriften zur Herstellung des Reagenses weichen auch hinsichtlich der qualitativen Zusammensetzung voneinander ab.

[1]) a. a. O. — [2]) Diese Ztschrft. **41**, 290 (1902). — [3]) a. a. O.

Im allgemeinen wird vom Quecksilberjodid ausgegangen, das nur selten durch Sublimat ersetzt worden ist[1]). An Stelle des Kalium-, bezw. Natriumhydroxyds werden neuerdings Lithiumsalze empfohlen[2]), die einen höheren Reinheitsgrad und damit eine erhöhte Stabilität des Wirkungswertes bedingen sollen. (Inwieweit das Fuchssche Reagens auch in der Meer- und Süßwasseranalyse besondere Vorzüge aufweist, wird in Abschnitt 3 behandelt).

Die spezifische Empfindlichkeit des Neßler-Reagenses hängt nach Winkler[3]) in erster Linie von dem Verhältnis HgJ_2/KJ ab. Überschüssiges Kaliumjodid vermindert die Reaktionsfähigkeit außerordentlich, während ein Quecksilberjodid-Überschuß bei der Neßlerisierung im Laufe von wenigen Minuten zu einer störenden Ausscheidung dieses Salzes führt. Das Winklersche und das nach Angabe von Wirth und Robinson[3]) hergestellte Treadwell-Reagens, das ich bei meinen Arbeiten benutze, zeigen den letzteren Vorgang besonders auffallend, wenn auch nicht regelmäßig. Anfänglich habe ich ihm wenig Beachtung geschenkt, bald zeigte es sich jedoch, daß die Ausscheidung des Jodids in der nämlichen Lösung erhebliche Absorptionsdifferenzen hervorruft und infolgedessen unbedingt vermieden werden muß. Durch wiederholtes Abändern der Zusammensetzung gelang es mir, dasjenige Konzentrationsverhältnis HgJ_2/KJ zu finden, das einerseits die Aufrechterhaltung des Gleichgewichts unter den üblichen Versuchsbedingungen gewährleistet, andererseits eine nur unbedeutende Empfindlichkeitsverminderung des Reagenses herbeigeführt. Demnach kommen auf 115 *g* Quecksilberjodid 87 *g* Kaliumjodid (Kahlbaum-Präparate). Im übrigen ist für das bezeichnete Reagens die Vorschrift von Treadwell eingehalten worden (500 *ccm* zweimal destilliertes Wasser, 500 *ccm* 6 n-Natronlauge).



Extinktion von Ammoniumlösungen in zweimal destilliertem Wasser, in 5 und 10 ‰igen Kochsalzlösungen, sowie in Ostseewasser gleichen Salzgehalts. Waagerechte: Konzentration des Ammoniums in *mg N/cbm*. Senkrechte: Extinktion für $\lambda = 430\ \mu\mu$. Treadwell-Reagens.

——— NH_4Cl in zweimal destilliertem Wasser,
– – – – – „ in 5 ‰iger Kochsalzlösung
– – – – – „ in 10 ‰iger Kochsalzlösung
—·—·— „ in 10 ‰igem Ostseewasser.

Abb. 1.

2. Beersches Gesetz und Sensibilisierung.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Farbintensität, gemessen an der Extinktion im Bereich $\lambda = 430\ \mu\mu$, von der Ammoniumkonzentration

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 14. Aufl., S. 72 (1930). H. Wattenberg, Ann. Hydrogr. mar. Meteor. **59**, 95 (1931). — [2]) H. J. Fuchs, Ztschrft. f. physiol. Chem. **223**, 144 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 426 (1935). — [3]) a. a. O.

und dem Kochsalzgehalt in destilliertem und in Ostseewasser ($10^0/_{00}$). In Anlehnung an die speziellen Salzgehaltsverhältnisse der Gewässer um Hiddensee und Rügen wurde die Empfindlichkeitssteigerung durch Kochsalz nur bis zu dieser Grenze geprüft. Auf der Waagerechten ist die Ammoniumkonzentration in *mg* N/*cbm*, auf der Senkrechten die Extinktion bei einer Schichtdicke von 25 *cm* aufgetragen. Da der Ammoniumgehalt des Meerwassers meist zwischen 0,005 und 0,06 *mg* NH_3/l liegt[1]) und nur selten den Betrag von 0,08 *mg*/*l* überschreitet[2]), ist das Auftreten einer unempfindlichen Zone in diesem Konzentrationsgebiet zu beachten.

In reinen Ammoniumsalzlösungen wird sie nach Wirth und Robinson[3]) regelmäßig und unabhängig von der Zusammensetzung des Reagenses beobachtet und kann, wie aus der Abbildung hervorgeht, durch Zusatz von $10^0/_{00}$ Kochsalz nicht beseitigt werden. Ostseewasser ergab, übereinstimmend mit den Angaben der genannten Autoren, die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bis etwa 25 *mg* N/*cbm*. Die untere Grenze der Meßbarkeit liegt bei 15 *mg* N/*cbm*. Von diesem Wert abwärts macht sich die Eigenfärbung des Reagenses bemerkbar.

Die Ausscheidung basischer Calcium- und Magnesiumsalze im Ostseewasser konnte nach dem Verfahren von Wattenberg[4]) in Gegenwart von alkalischer Seignettesalzlösung nicht hinreichend zurückgedrängt werden. Für photometrische Messungen ist daher die Fällungsmethode, die in der von Wattenberg[4]) angegebenen Form gute Dienste leistet, vorzuziehen. Das mehrtägige Stehenlassen der mit Bariumchlorid und Natriumcarbonatlösung behandelten Wasserproben kann vorteilhaft durch sofortiges Abfiltrieren des Niederschlags unter Verwendung von Membran- oder Cellafiltern ersetzt werden, da einerseits mit der Möglichkeit einer nachträglichen Änderung des Ammoniakgehaltes gerechnet werden muß, andererseits ein dem vorliegenden Zweck angepaßtes Konservierungsmittel für Ammoniaklösungen im natürlichen Seewasser noch nicht gefunden worden ist[5]). Die Membran- und Cellafilter sind im Gegensatz zu den gebräuchlichen Filtrierpapieren, die stets Ammoniak abgeben, als einwandfrei anzusehen und liefern ein klares Filtrat, vorausgesetzt, daß die Fällung in der vorgeschriebenen Weise erfolgt ist.

Wie die Abbildung zeigt, ist die Empfindlichkeitssteigerung der Neßlerreaktion durch Natriumchlorid nicht mit der im natürlichen Ostseewasser gleichen Halogengehalts hervorgerufenen Sensibilisierung identisch. Zur Herstellung von Ammonium-Vergleichslösungen muß

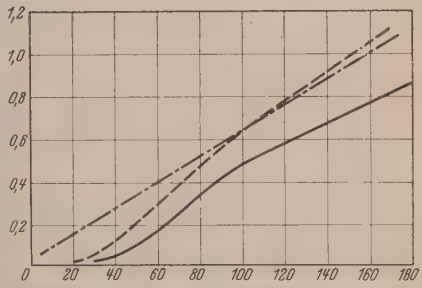
---

[1]) H. Wattenberg, a. a. O. — [2]) K. Buch, Rapp. et Proc.-Verb. **53**, 1 (1929). O. G. Ibáñez, a. a. O. — [3]) a. a. O. — [4]) a. a. O.; vergl. auch O. G. Ibáñez, a. a. O. — [5]) S. Kühnel Hagen, a. a. O.

man daher von ammoniakfreiem Seewasser ausgehen. Man verdünnt deshalb das Volumen um die Hälfte, kocht im Jenaer Rundkolben $^1/_2$ Stde., fällt in der Siedehitze unter Umschütteln mit Bariumchlorid-Natriumcarbonatlösung, läßt absitzen und filtriert die noch warme Lösung durch ein Membranfilter Nr. 40 unter Benutzung des Vakuums einer Wasserstrahl- oder Ölluftpumpe.

3. Das Fuchssche Reagens.

Abb. 2 zeigt den Verlauf der Extinktionskurve in destilliertem Wasser, in $10^0/_{00}$iger Kochsalzlösung und in Ostseewasser gleichen Salzgehalts. Demnach ist das Verhalten des Fuchsschen Reagenses von dem des Reagenses nach Treadwell nicht wesentlich verschieden. Die unempfindliche Zone tritt im gleichen Konzentrationsgebiet sowohl in destilliertem Wasser wie in der Kochsalzlösung auf, während die Extinktion im Ostseewasser den erwarteten linearen Verlauf erkennen läßt. Die Empfindlichkeitssteigerung durch das Natriumchlorid ist im Vergleich zu derjenigen des Treadwell-Reagenses etwas größer. Ein besonderer Vorzug des Lithium-Neßler-Reagenses könnte somit lediglich in einer erhöhten Beständigkeit des Wirkungswertes liegen. Hierüber sind jedoch die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.



Extinktion von Ammoniumlösungen in zweimal destilliertem Wasser, in $10^0/_{00}$iger Kochsalzlösung und in Ostseewasser gleichen Salzgehalts.— Fuchssches Reagens.
Bezeichnung wie Abb. 1.
Abb. 2.

II. Die colorimetrische Bestimmung des Amino-Stickstoffes.

Seit der Entdeckung von Hsein Wu[1]), daß die Reduktion der komplexen Phosphor-Molybdän-Wolframsäure durch gewisse Aminosäuren, Purinderivate, Phenole und Sulfide zu beständigen, leicht reproduzierbaren Blaufärbungen führt, ist die hierauf gegründete colorimetrische Methode schon häufig zur quantitativen Bestimmung stickstoffhaltiger Abbauprodukte des Seewassers herangezogen worden[2]). Wie Domogalla und Peterson in den Seen des Staates Wisconsin feststellen konnten, kommen unter den Aminosäuren vorwiegend Tyrosin, Tryptophan, Cystin und Histidin in Betracht, deren Ermittelung auf dem genannten colorimetrischen Wege in der von Folin und Looney angegebenen Ausführungsform erfolgte. Kuisel verwendete zur Untersuchung des Zürichseewassers das abweichend zusammengesetzte Reagens

[1]) Journ. of Biol. Chem. **43**, 189 (1920). — [2]) B. P. Domogalla und W. H. Peterson, Journ. of Biol. Chem. **63**, 269 (1925).

von Folin-Ciocalteu, das in alkalischer Lösung durch die gleichen Verbindungen, also auch durch Harnsäure, Phenole und Sulfide, reduziert wird, im übrigen jedoch bestimmte Vorzüge aufweisen soll.

Im Hinblick auf die Bedeutung, die den Aminosäuren bei der Stickstoffversorgung der Mikroorganismen zukommt, erschien es mir notwendig, die bisher nur für Süßwasser erprobten Methoden auch auf die chemische Analyse des Meerwassers zu übertragen. Für die vergleichenden Untersuchungen wählte ich das Reagens von Folin-Ciocalteu, das nach Kuisel[1]) folgendermaßen hergestellt wird:

100 *g* Natriumwolframat werden mit 25 *g* Natriummolybdat in 700 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 50 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) sowie 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt und 10 Stdn. gekocht (Rückflußkühler!). Da leicht Siedeverzug eintritt, werden einige Glasperlen hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion, die an einer schwachen Grünfärbung der anfangs rein gelben Flüssigkeit kenntlich ist, wird mit 150 *g* Lithiumsulfat versetzt, weitere 15 min gekocht und die Ausgangsfärbung mit einigen Tropfen Bromwasser wiederhergestellt. Schließlich wird mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt. Das Reagens scheidet im Laufe der Zeit einen weißen Niederschlag von Lithiumcarbonat ab, der jedoch nicht abfiltriert zu werden braucht. Zur Ausführung der Reaktion werden 5 *ccm* Aminosäurevergleichslösung mit 1 *ccm* einer Lösung, enthaltend 32,7 *g* Calciumchlorid und 5,1 *g* Magnesiumchlorid in 100 *ccm* Wasser, sowie mit Sodalösung (15,8 *g* Natriumcarbonat auf 100 *ccm* Wasser) gemischt, sogleich mit 1 *ccm* Reagens geschüttelt und 10 min in ein Wasserbad von 37° gestellt. Es entsteht eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung der Flüssigkeit, die vom Carbonatniederschlag abpipettiert werden kann.

Die mit dem Stufenphotometer vorgenommenen optischen Untersuchungen ergaben streng linearen Anstieg der Extinktion (für $\lambda = 720\ \mu\mu$) im Bereich von 0,1—1,0 *mg/l* Amino-(Tyrosin-)Stickstoff (Abb. 3); in Ermangelung geeigneter Küvetten konnten diese Grenzwerte nicht überschritten werden. Die Farbintensität ändert sich bei Lichtabschluß innerhalb von 2 Tagen nicht. Die Messungen können daher bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit, die in natürlichem Wasser häufig sehr langsam vor sich geht, verschoben werden.

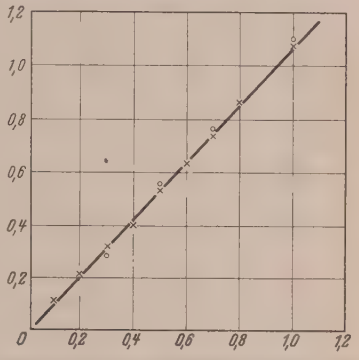
Unter den oben genannten reduzierenden Substanzen ist in erster Linie der Schwefelwasserstoff als störend zu bezeichnen, während die Purinderivate im natürlichen Wasser an Bedeutung zurücktreten. In der Abb. 3 sind die Extinktionen von Schwefelwasserstoff mit dem Folin-Ciocalteu-Reagens zwischen 0 und 10 *mg* H_2S/l eingetragen.

[1]) a. a. O.

Demnach entspricht 1 *mg* H_2S/l einem Gehalt von etwa 0,1 *mg* Tyrosin-Stickstoff/*l*. Wo Schwefelwasserstoff in größeren Mengen auftritt, hat man daher entweder diesen Betrag in Rechnung zu setzen oder das Gas sogleich nach der Probeentnahme zu entfernen, was am einfachsten durch Zusatz von Cadmiumchlorid (1 *ccm* einer 2%igen $CdCl_2$-Lösung) erfolgt. Beim Absetzen des Carbonatniederschlages wird das kolloide Cadmiumsulfid mitgerissen und die Lösung hierdurch von Schwefelwasserstoff befreit.

Zweiwertiges Eisen wirkt an sich stark reduzierend auf das Folin-Ciocalteu-Reagens; es oxydiert sich jedoch während des Schüttelns mit der Sodalösung in wenigen Minuten und übt dann keinen Einfluß mehr auf die Farbintensität aus.

Natriumnitrit, Kaliumarsenit, Kieselsäure, Nucleinsäure sind ohne Wirkung. Thymol reduziert intensiv und kann daher als Konservierungsmittel für die Wasserproben nicht empfohlen werden. Chloroform verhält sich indifferent. Sublimat bildet einen braunen Niederschlag von Quecksilberoxyd, der sich nicht immer gut absetzt. In wieweit Chloroform stabilisierend auf Aminosäuren wirkt, steht noch nicht fest.



Waagerechte: Tyrosin-Stickstoffkonzentration in *mg/l*, bezw. $^1/_{10}$ der geprüften Schwefelwasserstoffkonzentration in *mg/l* (○ = H_2S). Senkrechte: Extinktion für $\lambda = 720\mu\mu$ bei einer Schichtdicke von 3 *cm*.

Abb. 3.

III. Untersuchungen mit dem Harveyschen Nitratreagens.

Im Jahre 1926 gab H. W. Harvey[1]) die Resultate seiner hydrochemischen Untersuchungen mit dem von J. Tafel[2]) und Neumann angegebenen reduzierten Strychnin bekannt. Seit der Einführung dieses äußerst empfindlichen Reagenses, das noch 0,001 *mg/cbm* Nitratstickstoff anzeigt, in die Limnologie und Meeresbiologie sind zahlreiche colorimetrische Bestimmungen der Nitratkonzentration im Meer- und Süßwasser vorgenommen worden, insbesondere von der Hydrobiologischen Anstalt in Plymouth und auf den Fahrten des „Meteor", die bereits einige Fortschritte in der Kenntnis des Stickstoffkreislaufes der offenen sowie der Binnengewässer mit sich gebracht haben[3]). Die Vorzüge des Strychnins gegenüber den Abkömmlingen des Phenols [Phenoldisulfonsäure, Diphenylaminschwefelsäure, Hydrochinon-Sulfonsäure, Trinitro-

[1]) Journ. of Marine Biol. Ass. **14**, 71 (1926); **15**, 183 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **38**, 743 (1899). — [3]) H. W. Harvey, a. a. O. H. Wattenberg, Rapp. et Proc. Verb. **53**, 65 (1929). Fr. Gessner, Arch. f. Hydrobiol. **27**, 131 (1934). W. Ohle, Arch. f. Hydrobiol. **26**, 386 (1934).

phenol usw.[1])] bestehen sowohl in der leichten Reproduzierbarkeit der Standardfarbtöne, die durch lichtbeständige Mischungen ersetzbar sind[2]), als auch in der geringeren Empfindlichkeit gegen größere Elektrolytmengen, insbesondere höhere Chloridkonzentrationen. Im Vergleich zum Brucin, das erst von 2 *mg* Nitrat/Liter an aufwärts zur quantitativen Bestimmung verwendbar ist[3]), bietet das Strychnin den Vorteil einer bedeutend niedrigeren Meßbarkeitsgrenze, was namentlich für Meerwasseranalysen von Wichtigkeit ist.

Über die Eindeutigkeit der Strychnin-Nitratreaktion liegen von seiten der Hydrographie keine eingehenderen Untersuchungen vor. Nach Harvey[4]) wird die Rotfärbung auch von Chromaten, Chloraten, Jodaten und Ferricyaniden, außerdem in stark saurer Lösung von EisenIII, d. h. allgemein von Elementen in einer höheren Oxydationsstufe, hervorgerufen. Von diesen Verbindungen kommen bisher nur EisenIII und — nach vorläufigen Ergebnissen meiner Versuche — ManganIV als störende Bestandteile des Wassers in Betracht. Die räumliche Verteilung dieser Schwermetalle im Wasser ist sehr wechselnd. In der Tiefe der Binnenseen, wo das zweiwertige Ion vorzuherrschen scheint[5]), reichern sie sich gewöhnlich außerordentlich stark an, während die Oberfläche mehr oder weniger an ihnen verarmt. Es erfolgt nämlich leicht eine Ausflockung der Sole, die darauf in die Tiefe sinken, während zugleich die letzten Reste von Mikroorganismen gespeichert werden. Das Oberflächenwasser der Weltmeere weist so geringe Eisen- und Manganmengen auf, daß diesen Elementen noch heute die Bedeutung von Minimumfaktoren im produktionsbiologischen Sinne zugesprochen wird. Die flachen Küstengewässer der Ostsee verhalten sich in dieser Beziehung nicht gleichartig. Wie meine orientierenden Untersuchungen in den zahlreichen Bodden um Rügen und Hiddensee zeigten, findet man neben scheinbar regelmäßig eisenfreien Gebieten solche mit ansehnlicher Eisenkonzentration (Tetzitzer See, August 1934: 0,5 *mg* Fe_2O_3/l; die Bestimmung des Mangangehaltes wurde damals nicht ausgeführt). Auch die bodennahen Wasserschichten, die hier infolge der kräftigen Durchmischung sauerstoffreich sind, enthielten Ferri-Ionen in größeren Mengen. Das Vorkommen von vierwertigem Mangan ist vom chemischen Standpunkt aus zu fordern[6]), obwohl seine quantitative Erfassung neben

[1]) E. Remy und H. Enzenauer, Arch. der Pharm. **274**, 435 (1936). J. Tillmans, diese Ztschrft. **50**, 473 (1911). J. Silber, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26**, 282 (1913); vergl. diese Ztschrft. **63**, 155 (1923). R. Czensny, Ztschrft. f. Fischerei **30**, 647 (1932). G. Bini, Atti de R. Accad. dei Lincei Rend. [6] **11**, 593 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 394 (1931). [2]) H. Wattenberg, a. a. O. — [3]) R. Maucha, Die Binnengewässer **12**, 1 (1934). — [4]) a. a. O. — [5]) W. Ohle, a. a. O. — [6]) J. Tillmans und H. Mildner, Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **21**, 496, 523, 544 (1914); vergl. diese Ztschrft. **61**, 302 (1922).

anderen Wertigkeitsstufen desselben Elements m. W. bisher nicht möglich ist.

Bei dieser Sachlage erschien es mir notwendig, das Verhalten des Eisens und Mangans zum Harvey-Reagens in quantitativer Hinsicht zu verfolgen mit dem Ziel, eine einwandfreie Bestimmung der Nitrate neben den genannten Ionen zu ermöglichen. Die Versuche wurden zunächst nur an künstlichen Lösungen von Salzen in destilliertem Wasser ausgeführt. Das Ausgangsmaterial der Stammlösungen bildeten die reinsten, nitratfreien Präparate (Ferrichlorid, Manganochlorid, E. Merck, Darmstadt). Zur Herstellung strychnin-negativen Wassers bediente ich mich eines einfachen Verfahrens. Auf der Beobachtung fußend, daß unstabilisierte Standard-Nitratlösungen im Lauf von mehreren Wochen eine Schwächung ihres Wirkungswertes erleiden, wurden 2 *l* 2mal destilliertes Wasser in einer gut paraffinierten Flasche mit Glasstopfen verschlossen und im Dunkeln bei Temperaturen nicht unter 20^0 aufbewahrt: nach 8 Wochen waren die letzten Nitratspuren verschwunden. Ausführliche Mitteilung hierüber folgt später.

Das Durchlässigkeitsminimum des roten Strychnin-Nitrat-Farbstoffes liegt zwischen $\lambda = 430$ und $\lambda = 500\ \mu\mu$, bei hoher Durchlässigkeit (geringer Nitratkonzentration) in der Nähe von $\lambda = 500\ \mu\mu$. Da ein Lichtfilter mit genau koinzidierendem Durchlässigkeitsmaximum nicht vorhanden war, habe ich die Messungen teils mit dem Grünfilter, teils mit dem Violettfilter ausgeführt. Die Schichtdicke betrug 30 *mm*.

Die Ansätze erfolgten nach den Vorschriften von Wattenberg[1]). Während der 24stündigen Inkubationszeit wurden sie in paraffinierten, mit Glaskappen verschlossenen Reagensgläsern verdunkelt aufbewahrt. Von der Verwendung eines Wasserbades mit konstanter Temperatur wurde im Rahmen der vorliegenden orientierenden Versuche abgesehen. Als Reagens diente mir das Präparat der Fa. E. Riedel-de Haën, Seelze bei Hannover.

Extinktion von EisenIII-, ManganIV- und Nitratlösungen.

Die folgende Tabelle gibt die Extinktionswerte von Ferrichlorid- und Mangandioxydhydratlösungen im Vergleich zur Extinktion des Standardnitrats [100 *mg* N_2O_5/*cbm*[2])] wieder. Die Manganlösungen

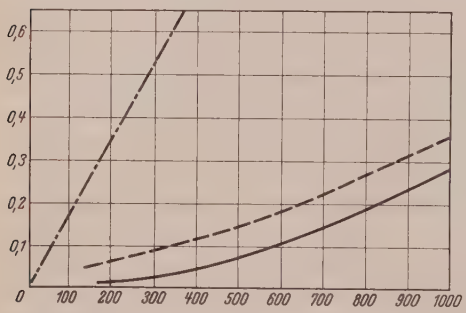
[1]) a. a. O. — [2]) Die konsequente Einhaltung der dualistischen Nomenklatur in der Limnologie zwingt mich auch hier zu dieser Ausdrucksform, obgleich gerade bei Nitrat und Phosphat vielfach eine andere Bezeichnungsweise üblich ist. Die Systemlosigkeit auf diesem Gebiet, die fortlaufend Mißverständnisse verursacht und in der bekannten Arbeit von Schreiber [Wiss. Meeresuntersuchungen, Abt. Helgoland, 16, Nr 10, S. 1 (1925/27)], zu einer Reihe von stöchiometrischen Fehlern geführt hat, kann nur durch Einführung von bindenden Normen beseitigt werden, wie sie kürzlich von Kalle vorgeschlagen worden sind.

wurden durch Schütteln von Manganchlorür in 2mal destilliertem Wasser (entsprechend 0,1—1,0 *mg* MnO_2/l) mit einigen Tropfen 0,01 n-Natronlauge gewonnen.

Extinktion im Bereich von λ 500 $\mu\mu$ (Schichtdicke 30 *mm*):

	100 *mg* N_2O_5/cbm : 0,18	
	200 „ „ „ : 0,35	
	400 „ „ „ : 0,65	
0,1 *mg* Fe_2O_3	(MnO_2): nicht meßbar	(nicht meßbar.)
0,2 „ „	(„): „ „	(0,09)
0,3 „ „	(„): „ „	(0,10)
0,4 „ „	(„): 0,06	(0,12)
0,5 „ „	(„): 0,09	(0,15)
0,6 „ „	(„): 0,10	(0,19)
0,7 „ „	(„): 0,15	(0,22)
0,8 „ „	(„): 0,19	(0,28)
1,0 „ „	(„): 0,26	(0,35)

Graphisch ergibt sich nachstehendes Bild (Abb. 4). Die Manganchlorürlösung gab mit Strychnin keine Reaktion, womit die Nitratfreiheit des Präparats erwiesen war.



Extinktion von Strychnin-Nitrat- sowie Strychnin-Eisen- und Manganverbindungen in Abhängigkeit von der Konzentration.
Waagerechte: Konzentration in *mg/cbm*, Senkrechte: Extinktion für $\lambda = 500\mu\mu$.
——— Fe_2O_3 in *mg/cbm*.
– – – – – MnO_2 in *mg/cbm*,
—·—·— N_2O_5 in *mg/cbm*.

Abb. 4.

Ein Blick auf Abb. 4 zeigt, daß im Gegensatz zum Nitrat die Extinktionen der roten Strychnin-Eisen, bezw. -Mangan-Komplexe dem Beerschen Gesetz nicht folgen, woraus man schließen kann, daß die chemischen Umsetzungen hier komplizierter verlaufen als die, die zur Bildung der Strychnin-Nitratverbindung führen. Wahrscheinlich wird der Hauptvorgang von Nebenreaktionen begleitet, indem beispielsweise durch das Strychnin eine teilweise Reduktion von Eisen und Mangan zu niedrigeren Wertigkeitsstufen erfolgt, jedoch liegt es nicht im Plan dieser Untersuchungen, die Verhältnisse im einzelnen zu erforschen. Unter Beachtung einer möglicherweise stark eingeschränkten Gültigkeit ergibt sich, wie aus der Tabelle und Abb. 4 hervorgeht, als vorläufiges Resultat, daß die Extinktion einer Nitratlösung in destilliertem Wasser, enthaltend 100 *mg* N_2O_5/cbm, derjenigen einer EisenIII-Lösung mit rund 800 *mg* Fe_2O_3/cbm, bezw.

einer MnanIV-Lösung mit etwa 600 *mg* MnO_2/*cbm* gleichzusetzen ist. Im übrigen ist eine Berechnung des jeweiligen Nitratwirkungswertes einer Eisen- oder Manganlösung auch bei vorbehaltloser Anerkennung obiger Daten nicht möglich. Dieser muß vielmehr aus der Abszisse des entsprechenden Schnittpunktes der Nitratkurve entnommen werden.

Soweit die gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch im Seewasser zum Ausdruck kommen, dürfte die Harvey-Nitratreaktion in Gegenwart von Eisen- und Manganhydroxydsolen niemals negativ ausfallen können. Das ist aber nicht immer der Fall. Das Tetzitzer Seewasser mit seinem hohen Gehalt an dreiwertigem (rhodan-positivem) Eisen gab keine entsprechende Nitratreaktion. Offenbar war hier die an sich hypothetische Reduktion des Eisens in großem Umfange verwirklicht.

Daß unter natürlichen Verhältnissen Konzentrationen des Eisens und Mangans angetroffen werden, die die colorimetrische Nitratbestimmung mit dem Harvey-Reagens gefährden, erscheint nur bei extremer Siderotrophie denkbar (Ohle führt eine Reihe von eutrophen, teilweise polyhumosen Binnengewässern mit hohem Eisenstandard an; die Wertigkeitsstufe geht aus den Tabellen nicht immer eindeutig hervor). Wo jedoch Spuren von Nitraten erfaßt werden sollen — und dieses kann nach dem heutigen Stande der Hydrochemie nur mit dem Harvey-Reagens geschehen — wird der „Eisen- und Manganfehler" auch unter normalen Trophieverhältnissen nicht vernachlässigt werden können.

Zusammenfassung.

Es wird die Anwendbarkeit einiger colorimetrischer Methoden zur Bestimmung von Ammoniak-, Amino- und Nitrat-Stickstoff im Meerwasser untersucht.

Das nach Treadwell hergestellte Neßler-Reagens besitzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Wirth und Robinson ein zwischen 80 und 20 *mg*/*cbm* Ammoniakstickstoff liegendes Gebiet verminderter Empfindlichkeit, das jedoch nur in reinen Ammoniumchloridlösungen, nicht in Ostseewasser auftritt. Kochsalzzusatz erhöht die Empfindlichkeit.

Zur Bestimmung des Aminostickstoffes in Meerwasser wird das nach Kuisel hergestellte Reagens von Folin-Ciocalteu empfohlen. Die Entfernung von Schwefelwasserstoff, der störend wirkt, erfolgt am zweckmäßigsten durch Zusatz von Cadmiumchlorid zu der Wasserprobe.

Die Nitratreaktion mit dem Harveyschen Reagens ist in Gegenwart größerer EisenIII- und MnanIV-Konzentrationen (über 0,1 *mg*/*l*) nicht eindeutig. Der Wirkungsgrad dieser Ionen konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

[1]) a. a. O.

Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen.

Von

Gerhard Kramer, Hamburg.

[Eingegangen am 3. März 1937.]

I. Der mikrochemische Nachweis von Kalium und Natrium als Kalium-, bezw. als Natrium-Wismut-Sulfat.

Bereits H. Behrens[1]) wies darauf hin, daß sich die zwei Elemente Kalium und Natrium mikrochemisch in 1 Tropfen als Kalium-Wismut-Sulfat ($3\ K_2SO_4 \cdot 2\ Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2\ H_2O$), bezw. als Natrium-Wismut-Sulfat ($3\ Na_2SO_4 \cdot 2\ Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2\ H_2O$) nachweisen lassen. Das Kalium-Wismut-Sulfat krystallisiert in farblosen Sechsecken aus (Abb. 5), die allmählich eine blattartige Form annehmen, das Natrium-Wismut-Sulfat dagegen in stäbchenförmigen Gebilden. (Sämtliche Abbildungen in 127facher Vergrösserung.) Beide Krystallformen sind also miteinander nicht zu verwechseln. Der hier besprochene Nachweis des Kaliums besitzt vor allen anderen mikrochemischen Reaktionen auf dieses Element einen hohen Grad von Zuverlässigkeit, noch bedeutsamer wirkt sich jedoch der Natriumnachweis aus. Im allgemeinen erfordert die sichere Entscheidung über Anwesenheit oder Fehlen von Natrium eine gewisse Übung und Sorgfalt; sämtliche anderen mikrochemischen und makrochemischen Methoden der Natriumabscheidung verlaufen nicht störungsfrei, selbst nicht nach vollkommener Entfernung der Ammonsalze. Jedenfalls bereiten doch des öfteren vorhandene größere Mengen von Magnesium Unbequemlichkeiten. Wie sich im weiteren Verlauf der Untersuchung herausstellen wird, stört kein anderes Element, wenn man Natrium mikrochemisch auf die besprochene Weise nachweist. Das Auskrystallisieren von Natrium-Wismut-Sulfat erfolgt sogar so leicht, daß man jedem Analytiker, der bisher Natrium in irgendeiner Verbindung im Reagensglas abgeschieden hat, zu einer derartigen mikrochemischen Arbeitsweise raten kann. Vorbedingung für den besprochenen Nachweis ist nur, daß die zur Untersuchung gelangenden

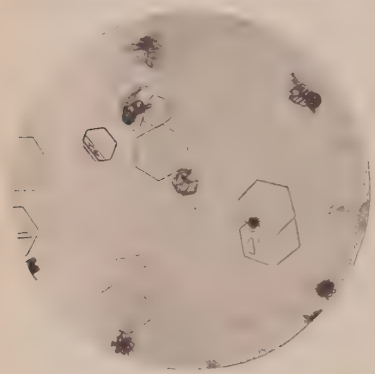


Abb. 5.
Kalium-Wismut-Sulfat.

[1]) H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, 3. u. 4. Aufl., I, S. 34 (1921).

Salze als Sulfate vorliegen. Ein Abrauchen mit Schwefelsäure wird also den hier besprochenen Reaktionen unbedingt vorausgehen müssen.

Bei der Prüfung des von Behrens angegebenen Nachweises von Kalium und Natrium nebeneinander zeigte sich, daß in der Tat stets die Sechsecke des Kalium-Wismut-Sulfats neben den Stäbchen des Natrium-Wismut-Sulfats im Tropfen auskrystallisieren, ohne daß es zu einer Mischkrystallbildung kommt. Noch mit Leichtigkeit läßt sich 1% Kaliumsulfat neben 99% Natriumsulfat oder umgekehrt nachweisen (Abb. 6).

Bei der Ausarbeitung und der photographischen Aufnahme analytisch bedeutsamer Mikroreaktionen zwecks Veröffentlichung in Buchform konnte auch die von Behrens stammende Arbeitsvorschrift, Kalium und Natrium gleichzeitig in einem Tropfen nachzuweisen, bedeutend vereinfacht werden. Die Arbeitsvorschrift in dieser vereinfachten Form ist nun folgende: 1 Tropfen einer Lösung, die Kaliumsulfat und Natriumsulfat in einen beliebigem Verhältnis zueinander enthält, jedoch nicht mehr als je $^1/_{10}$ des Formelgewichts beider Sulfate im Liter, wird auf dem Objektträger zur Trockne verdampft (Wasserbad). Dieser Salzrückstand, bezw. ein Körnchen des vorher ins Sulfat übergeführten Salzrückstandes eines zu untersuchenden Stoffes wird mit 1 Tropfen 2 n-Schwefelsäure und 1 Tropfen schwach salpetersaurer 1%iger Wismutnitratlösung[1]) versetzt. Nach einigen Minuten bilden sich zunächst am Rande, dann allmählich im ganzen Tropfen die farblosen Sechsecke des Kalium-Wismut-Sulfats. Erst nach bedeutend längerer Zeit krystallisieren die Stäbchen des Natrium-Wismut-Sulfats aus. Vor Beendigung ihrer vollkommenen Abscheidung haben bereits die Sechsecke ihre scharf begrenzte Form verloren und sind allmählich in blattförmige Gebilde übergegangen. Diese Blattform bleibt dann neben der Stäbchenform unbegrenzt lange Zeit im Rest der Schwefelsäure bestehen. Irgendwelche Störungen konnten bei dieser Arbeitsvorschrift nicht beobachtet werden.

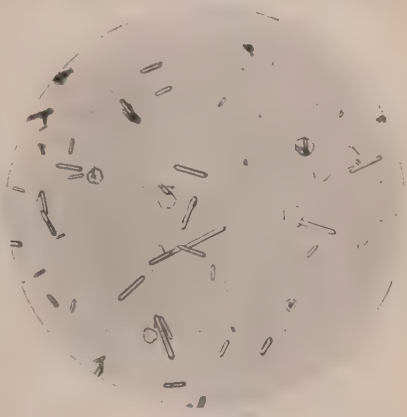


Abb. 6.
Nachweis von 2% Kaliumsulfat neben 98% Natriumsulfat als Kalium-Wismut-Sulfat, bezw. Natrium-Wismut-Sulfat.

[1]) 1 *g* Wismutnitrat wird in möglichst wenig 2 n-Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und vorsichtig mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt.

II. Der Nachweis von Kalium und Natrium neben Magnesium.

Bei der Abscheidung im Reagensglas stört stets das Magnesium den eindeutigen Nachweis der beiden Alkalimetalle. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob sich nicht mikrochemisch eine Möglichkeit fände, Kalium und Natrium neben einer beliebigen Menge Magnesium in 1 Tropfen nachzuweisen. Es gelang durch Umgestaltung des vorher besprochenen Nachweises. Zunächst konnte festgestellt werden, daß selbst 99% $MgSO_4$ neben nur 1% K_2SO_4 oder 1% Na_2SO_4 die einzelnen Nachweise nicht zu stören vermögen. Bei einem beliebigen Mengenverhältnis von Magnesium- zu Kalium- oder Natriumsulfat entstehen stets die bekannten Sechsecke oder Stäbchen bei der Prüfung mit 2 n-Schwefelsäure und Wismutnitratlösung (Abb. 7 und 8). Das Magnesium

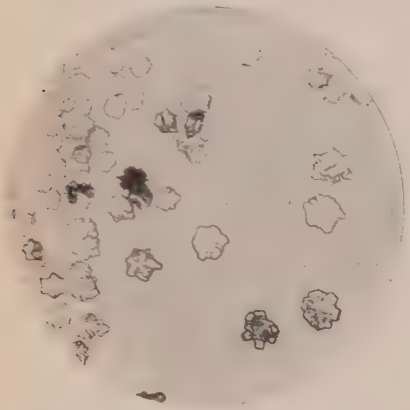


Abb. 7.
Nachweis von 2% Kaliumsulfat neben 98% Magnesiumsulfat als $3\,K_2SO_4 . 2\,Bi_2(SO_4)_3 . 2\,H_2O$.

Abb. 8.
Nachweis von 2% Natriumsulfat neben 98% Magnesiumsulfat als $3\,Na_2SO_4 . 2\,Bi_2(SO_4)_3 . 2\,H_2O$.

krystallisiert also nicht auf irgendeine Art, etwa als Magnesium-Wismut-Sulfat aus; es bleibt in der Schwefelsäure gelöst.

Diese Kenntnis der Störungsfreiheit der einzelnen Nachweise führte dazu, Versuche anzustellen, Kalium und Natrium neben einer allmählich von 2% auf 98% gesteigerten Magnesiumsulfat-Konzentration nachzuweisen. Die Arbeitsvorschrift blieb dabei dieselbe. 1 Tropfen der Lösung von K_2SO_4, Na_2SO_4 und $MgSO_4$ wird auf dem Objektträger zur Trockne gedampft und der Salzrückstand mit 1 Tropfen 2 n-Schwefelsäure und 1 Tropfen der oben angegebenen Wismutnitratlösung benetzt. Es bilden sich die Sechsecke des Kalium-Wismut-Sulfats neben den Stäbchen des Natrium-Wismut-Sulfats. Außer diesen zwei bekannten Krystallen scheiden sich allerdings innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereichs von $MgSO_4$ neue linsenförmige Krystalle ab; in ihnen muß nunmehr auch Magnesium vorhanden sein.

Im Bereiche von 20% $MgSO_4$ bis 70% $MgSO_4$[1]) im Tropfen (also etwa 6—73,8 *g/l*) konnten ausschließlich linsenförmige Krystalle beobachtet werden. Bei der neu auftretenden Krystallform dürfte es sich um eine Verbindung von Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Wismutsulfat handeln. Wurde nämlich der gesamte Salzrückstand nur mit 2 n-Schwefelsäure aufgenommen, so entstanden überhaupt keine Krystalle. Ferner gelang die Feststellung, daß ein Magnesium-Wismut-Sulfat nicht zur Ausbildung kommt. Wie bereits angedeutet, konnten linsenförmige Krystalle nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches von $MgSO_4$ wahrgenommen werden, und auch dann nur in nicht stark verdünnten Lösungen. Eine Erklärung für die Vorgänge wird weiter unten gegeben werden. Bereits bei 2% $MgSO_4$ (0,64 *g/l*) neben 98% K_2SO_4 plus Na_2SO_4 (17,4 *g* K_2SO_4 plus 14,2 *g* Na_2SO_4, beide also 0,1 m) treten neben den Sechseck- und Stäbchenformen vereinzelte kleine Linsen auf. Bei 20% $MgSO_4$ (6,4 *g/l*) neben je 0,1 Formelgewicht K_2SO_4 plus Na_2SO_4 im Liter gelangen nur noch viele kleine Linsen zur Ausbildung (Abb. 9). Bei einer Verdünnung auf das Zehnfache, also bei 0,64 *g* $MgSO_4$ neben je 0,01 Formelgewicht der beiden anderen Sulfate im Liter krystallisieren keine Linsen mehr aus, sondern Sechsecke und Stäbchen (Abb. 10). In sehr verdünnten Lösungen tritt also die Gegenwart von Magnesium

Abb. 9.
Linsenförmige Mischkrystallbildung beim Nachweis von 20% Magnesiumsulfat, 40% Kalium- und 40% Natriumsulfat als K-Na-Mg-Bi-Sulfat.

[1]) Unter den Prozenten Magnesiumsulfat ist folgendes zu verstehen: Um stets mit der gleichen Kaliumsulfat- und Natriumsulfatmenge in demselben mikrochemisch günstigen Gebiete zu arbeiten, wurde unverändert an der Molarität 0,1 beider Sulfate festgehalten. Die Summe dieser Mengen (17.4 plus 14,2 gleich 31.6 *g* im Liter) wurde in den verschiedenen Fällen gleich 98, 80, 50, 40, 30, bezw. 20% der gesamten Salzmenge gesetzt. Mit Hilfe einer Proportion erhält man die 100% entsprechende Salzmenge. Die an dieser Menge fehlenden Gramme ergeben die Menge Magnesiumsulfat, die mit 17.4 *g* Kaliumsulfat und 14.2 *g* Natriumsulfat zu einem Liter aufzulösen ist. Die Gramme $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ werden jeweils hinter der Prozentzahl angegeben. Lediglich bei Versuchen mit 98% Magnesiumsulfat neben zusammen 2% Kalium- und Natriumsulfat wurde die Molarität 0,01, also die Zahl 3.16 *g* im Liter zugrunde gelegt, um eine zu große Salzmenge im Tropfen zu vermeiden.

in der Krystallform nicht mehr in Erscheinung. Die Erklärung hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß es unter diesen Umständen nicht zur Übersättigung an dem Gesamtkomplex der Sulfate kommt. Von 20% Magnesiumsulfat bis 50% (also von 6,4 *g* bis 31,6 *g* Magnesiumsulfat/*l*) neben je 0,1 Formelgewicht K_2SO_4 (17,4 *g*) und Na_2SO_4 (14,2 *g*) wächst die Größe der linsenförmigen Krystalle, während die Zahl dieser Gebilde abnimmt. Die Krystallisation erleidet also mit wachsender Magnesiumsulfat-Konzentration eine Verzögerung; sie macht sich zunächst nur in der Ausbildung größerer Einzelkrystalle bemerkbar. Die großen linsenförmigen Krystalle lagern sich oft zu sternförmigen Gebilden zusammen (Abb. 11).

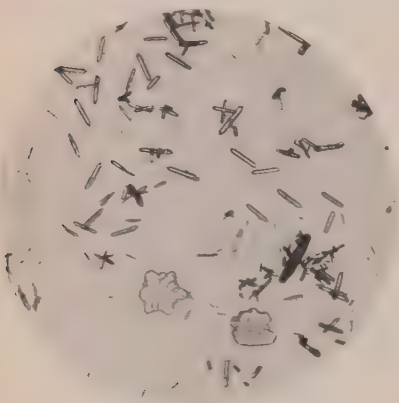


Abb. 10.
Nachweis von 40% Kalium- und 40% Natriumsulfat nebeneinander bei Gegenwart von 20% Magnesiumsulfat in verdünnter Lösung als
$3\,K_2SO_4 \cdot 2\,Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$ neben
$3\,Na_2SO_4 \cdot 2\,Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$.

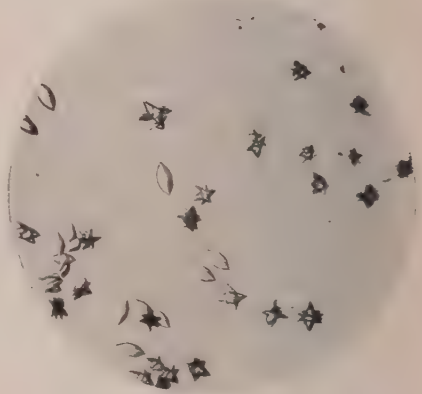


Abb. 11.
Mischkrystallbildung von 50% Magnesiumsulfat, 25% Kaliumsulfat und 25% Natriumsulfat als K-Na-Mg-Bi-Sulfat beim Nachweis von Kalium und Natrium neben Magnesium.

Oberhalb 60% $MgSO_4$ (47,5 *g*) neben je 20% K_2SO_4 und Na_2SO_4 (17,4 *g* K_2SO_4 plus 14,2 *g* Na_2SO_4 *l*) nimmt die Ausbildung linsenförmiger Krystalle zugunsten der Sechseck- und Stäbchenform wieder ab. Bei Lösungen mit etwa 0,1 Formelgewicht K_2SO_4 plus Na_2SO_4/l neben 20% bis etwa 70% $MgSO_4$ konnten bei der Prüfung mit 2 n-Schwefelsäure und Wismutnitratlösung stets linsenförmige Krystalle beobachtet werden. Oberhalb 70% Magnesiumsulfat bilden sich in jeder beliebigen Konzentration nur noch Sechseck- und Stäbchenkrystalle aus. Die beiden Krystallformen des Kalium-Wismut-Sulfats und des Natrium-Wismut-Sulfats treten also wieder allein nebeneinander auf. Allerdings geschieht ihr Auskrystallisieren immer zögernder, je höher die Magnesiumsulfat-Konzentration gewählt wird. Wie Abb. 12 zeigt, ist es dennoch möglich, Kalium und Natrium noch neben 98% Magnesiumsulfat im

Tropfen nachzuweisen. Allerdings werden die Einzelkrystalle nicht mehr gut ausgebildet. Ab 70% $MgSO_4$ entsteht im allgemeinen keine scharf begrenzte Sechseckform der Kalium-Wismut-Sulfat-Krystalle, sondern gleich die blattförmige Zerrform. In genau derselben Weise erleidet die Krystallform Natrium-Wismut-Sulfat-Stäbchen eine Veränderung: zunächst bilden sich besonders lange, vorn abgeschrägte Stäbe; später, bei extrem hohen Konzentrationen erfahren die Stäbchen eine beträchtliche Verkürzung, wie bereits Abb. 8 zeigte. Dennoch beweist Abb. 12, daß es möglich ist, Kalium und Natrium nebeneinander in einem Tropfen trotz extrem hoher Magnesiummengen mikrochemisch nachzuweisen.

Der mikrochemische Nachweis beider Elemente nebeneinander verläuft also wirklich praktisch störungsfrei.

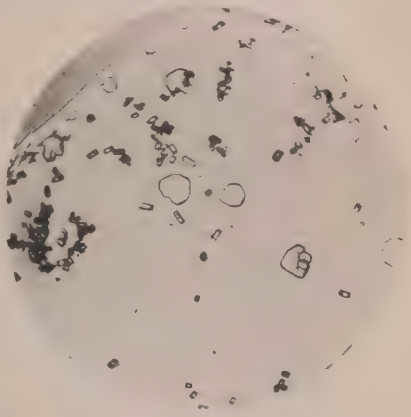


Abb. 12.
Nachweis von 1% Kalium- und 1% Natriumsulfat neben 98% Magnesiumsulfat. Auftreten der Sechseckform (K) und der Stäbchenform (Na).

Deutungsversuch: Bei der mikrochemischen Untersuchung von Salzgemischen, bestehend aus Kaliumsulfat, Natriumsulfat und einer beliebigen Menge Magnesiumsulfat, ergaben sich bei der Prüfung mit 2 n-Schwefelsäure und Wismutnitratlösung innerhalb einer gewissen Magnesiumsulfat-Konzentration linsenförmige Krystalle, deren Bestandteile offenbar Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Wismutsulfat sind. Die linsenförmigen Krystalle treten nur bei Anwesenheit gewisser Magnesiumsulfatmengen (2% bis 70% gleich 0.54 bis 73.8 *g l* neben je 0.1 Formelgewicht Na_2SO_4 plus 0.1 Formalgewicht K_2SO_4) und auch nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereichs der beiden anderen Sulfate auf. Bei 10facher Verdünnung (also je 0.01 Formelgewicht K_2SO_4 plus Na_2SO_4 neben 2% bis 70% $MgSO_4$), wie ebenfalls bei Magnesiumsulfat-Konzentrationen unterhalb 2% und oberhalb 70% treten ausschließlich die bekannten Sechsecke und Stäbchen der zwei Alkalidoppelsulfate nebeneinander auf.

Die einzelnen Doppelsalze Kalium-Wismut-Sulfat und Natrium-Wismut-Sulfat sind ziemlich schwer löslich. Am schwersten löslich ist das Kaliumdoppelsalz, das als erstes auskrystallisiert, während das leichter lösliche Natriumdoppelsalz sich viel langsamer bildet. Beide Doppelsalze sind ohne Zweifel schwerer löslich als das Kalium-Natrium-Magnesium-Wismut-Sulfat. Dieses kommt erst in linsenförmigen

Krystallen zur Ausbildung, wenn ein gewisser Übersättigungsgrad erreicht ist (K_2SO_4 je 0.1 mol neben 2% bis 70% $MgSO_4$). Damit ist verständlich, daß das Auftreten der linsenförmigen Komplexkrystalle an eine untere Grenze der Magnesiumsulfat-Konzentration gebunden ist.

Es bleibt noch zu erörtern, weshalb die linsenförmigen Krystalle nicht entstehen, wenn der Magnesiumsulfat-Gehalt über 70% gesteigert wird und dabei die Lösung an K_2SO_4 und Na_2SO_4 je 0.1 mol bleibt. Eigentlich wäre zu erwarten, daß sich unter derartigen Bedingungen die linsenförmigen Krystalle um so reichlicher bilden würden. Wenn trotzdem die linsenförmigen Krystalle nicht entstehen, so hat man dies möglicherweise darauf zurückzuführen, daß eine die Löslichkeit vermindernde Wirkung der Sulfat-Ionen zur Geltung kommt, wenn eine bestimmte Magnesiumsulfat- und damit eine bestimmte Sulfat-Ionen-Konzentration überschritten wird. Offenbar kommt die auf der Zurückdrängung der Dissoziation beruhende Verminderung der Löslichkeit des Kalium-Wismut-Sulfats, bezw. des Natrium-Wismut-Sulfats stärker zur Auswirkung als die gesteigerte Bildung des Kalium-Natrium-Magnesium-Wismut-Sulfats. Ob diese Auffassung zurecht besteht, läßt sich dadurch entscheiden, daß man einen entsprechenden Zusatz eines anderen Sulfates macht, das selbst keine charakteristische Krystallbildung mit Wismutsulfat gibt. Dies trifft für Lithiumsulfat zu. Es wurde daher für die Menge Magnesiumsulfat, die den Gehalt von 50% auf 70% steigern würde, die äquivalente Menge Lithiumsulfat (nämlich 3.6 *g* auf 100 *ccm*) zugesetzt. Der Versuch ergab, daß dann tatsächlich die Krystalle der beiden einfachen Doppelsalze Kalium-, bezw. Natrium-Wismut-Sulfat auftreten, nicht aber die linsenförmigen Krystalle des Kalium-Natrium-Magnesium-Wismut-Sulfats. Allerdings entstehen dabei auch in geringer Menge Krystalle einer neuen Form, in denen vielleicht Lithiumsulfat mit enthalten ist; diese Krystallform kommt nicht zur Ausbildung, wenn nur Kalium-, bezw. Natriumsulfat neben Wismutsulfat vorhanden ist.

Von Wichtigkeit bleibt also, daß durch Erhöhen der Sulfat-Ionen-Konzentration derselbe Effekt erreicht wird wie bisher durch die Erhöhung der Magnesiumsulfat-Konzentration. Weitere Versuche zeigten zwar, daß Lösungen von 2% bis 70% Lithiumsulfat neben je 0.1 Formelgewicht K_2SO_4 plus Na_2SO_4 bei der Prüfung mit 2 n-Schwefelsäure und Wismutnitratlösung gleichfalls linsenförmige Krystalle ergeben. Für die obigen Ausführungen bedeutet dieser Umstand nur eine Bekräftigung, für die Nachweismöglichkeit von Magnesium neben Kalium und Natrium allerdings die Einschränkung, daß das Auftreten linsenförmiger Krystalle keine Deutung für die Anwesenheit von Mg neben K und Na zuläßt, wenn nicht vorher — am besten spektroskopisch — ein Fehlen von Li nachgewiesen wurde. Um noch sicherer festzustellen, ob Magnesium

neben Kalium und Natrium vorhanden oder nicht vorhanden ist, wird zweckmäßig eine mikrochemische Prüfung auf Magnesium als Magnesium-Ammonium-Phosphat vorgenommen. (Störung dieses Nachweises tritt erst beim Verhältnis Li:Mg = 10:1 auf.)

III. Der mikrochemische Nachweis von Chlor, Brom und Jod in einem Tröpfchen als Platinate.

Wie ebenfalls Behrens[1]) vorgeschlagen hat, besteht die Möglichkeit, Chlor, Brom und Jod nebeneinander in einem Tropfen nachzuweisen als Kalium-Chloro-Platinat, Kalium-Bromo-Platinat, Kalium-Jodo-Platinat (K_2PtCl_6; K_2PtBr_6; K_2PtJ_6). Bei der Untersuchung, ob diese Methoden bei einer praktischen Anwendung wirklich von Nutzen sein können, stellte sich heraus, daß zur Gewährleistung einer eindeutigen Erkennungsreaktion die von Behrens gegebene Vorschrift geändert werden mußte.

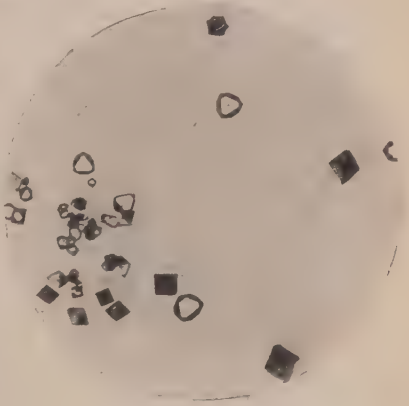


Abb. 13.
Kalium-Jodo-Platinat.

Bei der Prüfung auf Chlor mit 1 Tropfen Platinisulfatlösung und einem Körnchen Kaliumsulfat krystallisieren die bekannten citronengelben Oktaeder des Kalium-Chloro-Platinats aus. Dieselbe Krystallform entsteht bei der Untersuchung einer Brom-Ion enthaltenden Lösung mittels Platinisulfats und K_2SO_4; nur bilden sich die Oktaeder in orangefarbenem Tone (Abb. 13). Beide Platinate zeigen also dieselbe Krystallform, jedoch in so verschiedener Färbung, daß es noch möglich ist, 1% Chlor neben 99% Brom und umgekehrt nachzuweisen. In 1 Tropfen mit 1% Chlor neben 99% Brom krystallisieren zunächst am Rande die citronengelben kleinen Chloroplatinatkrystalle aus. Nach einigen weiteren Minuten ist dann auch die Krystallisation bedeutend größerer orangefarbener Bromoplatinat-Oktaeder beendet.

Schwierigkeiten bereitete bisher nur der mikrochemische Nachweis des Jod-Ions. Weist man ebenfalls J' durch Abscheidung als Platinat nach, so bilden sich unter weinroter Anfärbung des Tropfens graphitfarbene Oktaeder und ihnen verwandte Formen. Diese Jodoplatinatkrystalle sind jedoch nur in ganz verdünnten Jodlösungen wahr-

[1]) a. a. O. S. 176, 179.

nehmbar (Abb. 14 zeigt bereits neben den Krystallen viele schwarze Punkte). Durch Zugabe der sauren Platinisulfatlösung wird nämlich aus 0,1 bis 0,01 n-Jodlösungen hauptsächlich Jod abgeschieden. Die Jodabscheidung vermag den ganzen Tropfen zu überziehen und damit die Beobachtung der gebildeten Krystalle vollkommen zu verhindern.

Um diesem Übelstand zu begegnen, wurde vor Zugabe des Reagenses der Tropfen einer 0,02 n-KJ-Lösung auf dem Objektträger kurz über konz. Ammoniak geräuchert. Der jetzt schwach ammoniakalisch gewordene Tropfen wurde mit einem Körnchen Kaliumsulfat und 1 Tropfen Platinisulfatlösung (0,5%) versetzt. Es konnte dabei

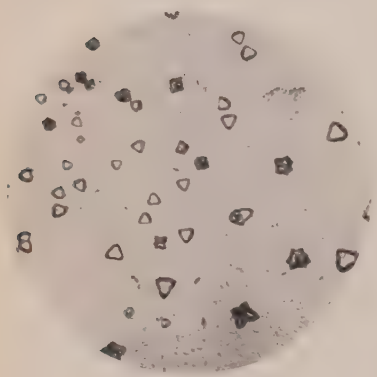


Abb. 14.
Nachweis von Jodid als K_2PtJ_6 aus einer 0,001 n-KJ-Lösung ohne vorausgegangenes Räuchern über konz. Ammoniak.

Abb. 15.
Nachweis von Jodid als K_2PtJ_6 (Jodoplatinat) nach Räuchern über konz. Ammoniak.

keinerlei Jodabscheidung beobachtet werden. Dafür entstanden blattförmige, braunschwarze Krystalle von Kalium-Platin-Jodid (Abb. 15). Die Krystallform des Jodoplatinats wird demnach durch ein vorhergegangenes Räuchern grundlegend geändert. Es bildet sich aber auf diese Weise im schwach ammoniakalischen Gebiete eine so charakteristische Krystallform, daß der Jodoplatinatnachweis in geänderter Form als blattartige Krystalle viel sicherer herauskommt als in Oktaederform.

Durch das vorausgehende Räuchern über konz. Ammoniak verändert sich aber nur die Krystallform der Jodoplatinate; die Oktaederform sowie die citronengelbe, bezw. die braungelbe Farbe des Chloroplatinats, bezw. des Bromoplatinats bleibt durch dieses Vorgehen unbeeinflußt. Daher ist es nun möglich, den Nachweis der drei Halogene mittels Platinisulfatlösung gleichzeitig in 1 Tropfen zu führen. Hierzu verwendet man 1 Tropfen Lösung von 0,2 Formelgewicht KCl plus KBr plus KJ im Liter. Der Tropfen wird kurz über konz. Ammoniak

geräuchert und darauf mit 1 Tropfen Platinisulfatlösung (0.5%) und einem Körnchen K_2SO_4 versetzt. Zuerst bilden sich die blattförmigen Jodoplatinatkrystalle; nach einigen weiteren Minuten werden die verschiedenfarbenen Oktaeder der zwei anderen Platinate abgeschieden (Abb. 16).

Weitere Versuche ergaben, daß alle drei Halogene in 1 Tropfen in einem beliebigem Verhältnis zueinander nachgewiesen werden können. Bei ganz verdünnten Jodlösungen (etwa 0,001 n) ist es allerdings nötig, sofort nach Zugabe des Reagenses das Wachsen der blattartigen Krystalle mikroskopisch zu beobachten; in so verdünnten Jodidlösungen setzen sich nämlich die Jodoplatinatkrystalle bald in untypischer Form ab. Ein nochmaliges Räuchern über konz. Ammoniak läßt allerdings die bekannte Krystallform wieder entstehen. Ferner wurde festgestellt, daß gleichzeitig anwesendes Rhodanid oder Cyanid nicht stört.

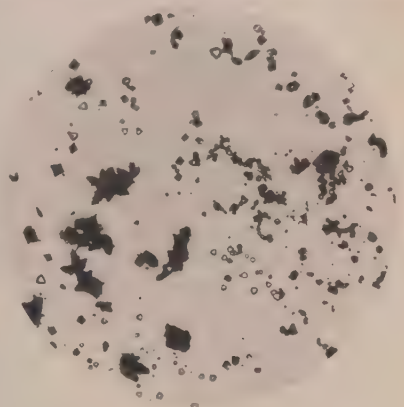


Abb. 16.
Nachweis von KCl, KBr und KJ (0,02 n-Lösung) als K_2PtCl_6, K_2PtBr_4 (Oktaeder-Krystalle) und K_2PtJ_6 (blattförmige Krystalle).

Zum Schluß möchte ich es nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. W. Böttger für die Hergabe der Aufnahmeapparatur sowie für seine vielen Ratschläge herzlichst zu danken.

Die Aufnahmen wurden auf Perutz „Silbereosin"- und „Pervola"-Platten gemacht.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität. Chemische Abteilung.

Die photometrische Schnellbestimmung von Kupfer und Nickel in Stählen.

Von

Kurt Dietrich und Karl Schmitt.

[Eingegangen am 15. März 1937.]

Die wachsende Beanspruchung des Chemikers in der Technik, die durch die Fülle von Mehrarbeit bei der Betriebsüberwachung bedingt ist, hat dazu geführt, nach einfachen Analysenmethoden zu suchen, die bei hinreichender Genauigkeit und Verkürzung der Arbeitsdauer eine

einwandfreie Kontrolle gestatten. Optische Meßgeräte wie Colorimeter und Photometer haben daher in erhöhtem Maße Eingang in die Praxis des analytischen Chemikers gefunden. An Verfahren, die sich der Colorimetrie zur Analyse bedienen, hat es nicht gefehlt; nur dienten diese mehr medizinischen Zwecken. Sie konnten daher nicht ohne weiteres für die Zwecke der Technik verwendet werden, da hier bei den Legierungen wechselnder Zusammensetzung sowie bei den Stählen Nebenreaktionen auftreten, die natürlich das Ergebnis beeinflußten. Es mußten daher für diese besonderen Zwecke die bekannten Verfahren abgeändert oder neue Methoden gefunden werden. Gerade bei der ständigen Veredelung der Stähle durch Legieren mit den verschiedensten Metallen ist die Heranziehung genauer, einfacher Prüfungen für die Überwachung des Schmelzprozesses durch wiederholte Analysenproben ein Bedürfnis geworden. Früher haben schon O. Kropf[1]) und C. Tama[2]) gezeigt, in welcher Richtung die Bedürfnisse der Praxis liegen. Auch H. Pinsl[3]) hat mit seiner Arbeit der colorimetrischen Siliciumbestimmung in Eisen und Stahl dem Wunsche, den Zeitaufwand in der Analyse in Einklang mit dem Arbeitsprozeß zu bringen, Rechnung getragen. P. Klinger und W. Koch[4]) haben dieses Verfahren einer Nachprüfung unterzogen und so verbessert, daß ein einwandfreies Arbeiten im weitgehendsten Umfang gewährleistet ist. Kürzlich wurde von einer photometrischen Schnellbestimmung des Kupfers[5]) in Messing und verwandten Legierungen berichtet, die bezüglich Genauigkeit nicht nur ein vollwertiges Analysenverfahren zur Überwachung des Schmelzvorganges darstellt, sondern auch höheren Ansprüchen genügen dürfte. Diese Methode der Kupferbestimmung wurde nunmehr auf legierte Stähle angewendet.

Anfangs konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden; daher wurden andere colorimetrische Verfahren herangezogen. Aber die sehr empfindliche Reaktion von Pyrogallol und konz. Natriumsulfitlösung mit Kupfer, deren rötlich-gelbe Farbe schon während der Messung stark an Intensität verliert, wurde auch durch die große Menge an Eisensalzen gestört. Die violette Färbung mit Resorcin und Ammoniak war nicht beständig und mußte daher wegfallen. Dasselbe war der Fall bei der Reaktion mit Essigsäure und 50%iger Kaliumbromidlösung (Grünfärbung), die Färbung war ebenfalls nicht beständig. Außerdem gaben nickelhaltige Stähle eine Nebenreaktion (Violettfärbung), die störend wirkte. Daher wurde wieder auf die Färbung des Kupfers mit Ammoniak zurückgegriffen. Die Ammoniakkonzentration erwies sich in diesem

---

[1]) Chem. Ztg. **57**, 843 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 287 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Metallkunde **21**, 342 (1929); vergl. diese Ztschrft. **106**, 23 (1936). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 97 (1934/35); vergl. diese Ztschrft. **103**, 6 (1935). — [4]) Techn. Mitt. Krupp **3**, 58 (1935). — [5]) K. Dietrich und K. Schmitt, diese Ztschrft. **106**, 23 (1936).

Fall nach dem obengenannten Verfahren als nicht ausreichend, um eine einwandfreie Färbung hervorzurufen. Außerdem mußte die Konzentration der Lösung hinsichtlich der zu bestimmenden Anteile erhöht werden. Die hierbei erzielten Ergebnisse waren dann sehr befriedigend. Allerdings wurden bei Stählen mit weniger als 1% Kupfer die Messungen wegen des allzu kleinen Extinktionswertes sehr erschwert. Die Anwendung einer 10 *cm*-Absorptionsröhre führte aber auch hier zum Ziel.

Für höherprozentige Stähle ergab sich folgende Arbeitsvorschrift: Man löst 1,0 *g* Stahlspäne in 20 *ccm* Salpetersäure (1:1) und verdünnt die Lösung im Meßkolben auf 500 *ccm*. Sodann werden 50 *ccm* dieser Lösung mit 10 *ccm* etwa 20%igem Ammoniak versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Dabei wird ein, wenn auch sehr geringer Teil des Eisens mitgefällt. Vor der Messung muß daher filtriert werden, was gleich in den Colorimeterbecher oder in die Küvette geschehen kann. Der mitgerissene Niederschlag von Ferrihydroxyd im Meßkölbchen beeinträchtigt wohl das Volumen der Lösung etwas und damit deren Konzentration. Das Filtrat betrug in einem Falle 97,5 *ccm*, was sich rechnerisch auf die Konzentration folgendermaßen auswirkt: Ein Stahl mit 2% Kupfer enthält nach dieser Arbeitsvorschrift nach dem Lösen in 500 *ccm* Flüssigkeit 0,02 *g* Kupfer. In 50 *ccm* Ausgangslösung, also auch in 100 *ccm* Endlösung sind demnach 0,002 *g*. Infolge des Mitreißens von Ferrihydroxyd sind diese in Wirklichkeit nur in 97,5 *ccm* vorhanden, daher ist die Konzentration etwas höher; in dem geschilderten ungünstigsten Falle wurden 0,0021 *g* Kupfer gefunden. Obwohl dieser Fehler auf die praktische Bestimmung kaum Einfluß hat, wurde die Bestimmung dahingehend abgeändert, daß 50 *ccm* der Lösung mit 10 *ccm* etwa 20%igem Ammoniak versetzt wurden, die nach dem Abfiltrieren vom Eisenniederschlag gleich zur Messung verwendet wurden. In einer Legierung, die außer 4,35% Kupfer noch 11,79% Nickel, 2,66% Chrom, 2,85% Mn und 2,92% Kohlenstoff enthielt, ergab sich nach dieser Methode ein Gehalt von 4,46% Kupfer. Die Eichwerte wurden mit einer aus Elektrolytkupfer hergestellten Lösung von 10, 20, 30 *mg* in 500 *ccm* hergestellt. Die Messungen wurden durchgeführt mit dem bekannten Polarisationsphotometer „Leifo" der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, dessen Gesamtansicht und optischer Aufbau in unserer früheren Arbeit[1]) abgebildet sind. Die Messungen mit Filter 600 sind in Tab. I (S. 28) zusammengestellt.

Da Nickel ein weiterer sehr wichtiger Legierungsbestandteil des Stahles ist und in der gesamten Metallurgie sehr viel verwendet wird, wurde zu seiner Bestimmung ein Schnellverfahren ausgearbeitet, das neben wenig Zeit auch nur geringster Mengen an Reagenzien bedarf,

[1]) a. a. O. S. 25 u. 26.

An Stelle der bekannten und vorwiegend angewendeten Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim, die immerhin selbst bei Geübteren eine Zeitdauer von $1\frac{1}{2}$—2 Stdn. beansprucht, mußte ein in bezug auf Genauigkeit gleichwertiges aber hinsichtlich der Zeit überlegenes Verfahren treten.

Tabelle I.

Bezeichnung	Zusammensetzung gewichtsanalytisch %	Zusammensetzung photometrisch %	Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 600\,m\mu$
Elektrolytkupfer	0,5	—	0,011*)
„	1	—	0,020
„	2	—	0,039
„	3	—	0,060
Stahl	1,32	1,30	0,026
„	1,88	1,80	0,036
„	0,30	0,32	0,006*)

*) Gemessen mit 10 *cm*-Küvette.

In der Literatur sind viele Farbreaktionen auf Nickelsalze beschrieben. Diese entsprechen aber bei strenger Prüfung größtenteils nicht dem Beerschen Gesetz, der Grundlage der Colorimetrie. Die Vorschrift von A. Bach[1]), wonach zu 15 *ccm* Lösung 0,5 *ccm* eines Gemisches von molekularen Mengen von 20%igem Formaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 *ccm* 15%iger Kaliumhydroxydlösung gegeben werden, ließ sich auf reine Nickelsalzlösungen wohl anwenden. Die orangegelbe Färbung ließ sich auch photometrieren. Aber beim Übertragen auf Eisen und Stähle mußte festgestellt werden, daß Eisensalze schon in ganz geringer Konzentration die Reaktion störten. Die schon nach einer halben Stde. eintretende Verkleinerung der Meßwerte zeigte, daß die Farbintensität der Lösung abnahm, was ja gerade bei Reihenuntersuchungen nicht angenehm ist. Diese Methode wurde daher nicht weiter benutzt, es wurde vielmehr versucht, nach einer Vorschrift von C. D. Braun[2]) die Lösung der gestellten Aufgabe zu verwirklichen. Aber auch diese mußte aufgegeben werden, da nach V. Lindt[3]) das verwendete Kaliumsulfocarbonat nicht sehr alt sein durfte, um gleichbleibende Ergebnisse zu liefern. Abgesehen davon stört eine Reihe von Metallen wie Kupfer, Mangan, Zink und Cadmium, die heute im Stahl recht häufig vorkommen, die Reaktion.

Am geeignetsten erschien die Reaktion von A. P. Rollet[4]), wonach die Einwirkung von Hypobromit auf den Nickeldimethylglyoxim-

[1]) Chem. Ztg. **23**, 179 (1899). — [2]) Diese Ztschrft. **7**, 346 (1868). — [3]) Diese Ztschrft. **53**, 172 (1914). — [4]) Compt. rend. **183**, 212 (1926); vergl. diese Ztschrft. **82**, 420 (1930).

Komplex eine zur Colorimetrie geeignete Lösung von rotbrauner Farbe ergibt. Zur Prüfung der Frage, ob diese Farblösung dem Beerschen Gesetz folgt, wurden Lösungen aus reinem Nickel (Nickeldraht von E. Merck) hergestellt. Entsprechend einer Einwage von 1,0 *g* des üblichen Probegutes (z. B. bei einer Legierung mit 5% Nickel) wurden 0,05 *g* Nickeldraht in 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) (1:2) gelöst; sodann wurde auf 1000 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5 *ccm* in einen 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert und mit 5 *ccm* gesättigtem Bromwasser versetzt. Nach Zugabe von 5 *ccm* etwa 12%igem Ammoniak und 2 *ccm* einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol wurde zur Marke aufgefüllt. Die Färbung erreicht ihr Maximum nach 3 min. Obwohl das Maximum der Absorption, wie aus Abb. 17, die die Absorptionskurve

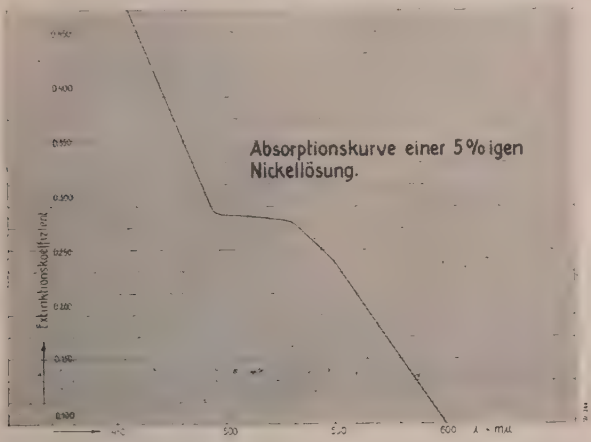


Abb. 17.

einer 5%igen Nickellösung darstellt, hervorgeht, bei $\lambda = 460\ m\mu$ liegt, wurden dennoch sämtliche Untersuchungen bei $\lambda = 530\ m\mu$ vorgenommen, zumal die größere Durchlässigkeit und dadurch größere Helligkeit des verwendeten Filters einen Konzentrationsbereich bis zu 15% Nickel erfassen ließ. Auch war das Filter für diese Zwecke monochromatisch genug, so daß keine Farbtondifferenzen bei der Einstellung auf gleiche Helligkeit auftraten. Die so gefundenen Extinktionskoeffizienten für 0,3, 3, 5, 10 und 15%ige Lösungen sind 0,017, 0,175, 0,275, 0,550 und 0,820. Zur Aufstellung der Absorptionskurve wurde als Beleuchtung die schon an anderer Stelle erwähnte[1]) Spezialquecksilberlampe in Verbindung mit dem Leifo-Photometer unter Vorschaltung des Filters 530 verwendet. Für die Prüfung des Verfahrens bei seiner Anwendung auf

[1]) H. Freund, K. Dietrich und K. Schmitt, Die Gießerei **3**, 61 (1937).

Stähle wurde eine 50 Wattlampe als Beleuchtungseinrichtung genommen. Die Ergebnisse sind in Tab. II aufgeführt.

Tabelle II.

Nr.	Chemische Zusammensetzung						Nickel	
	C %	Si %	P %	Mn %	Cr %	V %	gewichtsanalytisch %	photometrisch %
1	0,25—4,35	x	x	0,50	1,08	0	2,61	2,60
2	0,46	1,82	0,015	0,58	0,45	0	3,84	3,70
3	0,48	1,88	0,014	0,60	0,32	0,10—0,20	3,99	4,00
4	0,40	0,30	0,016	0,42	1,52	0	4,44	4,70
5	0,14	0,30	x	0,44	0,49	0	3,62	3,50
6	0,36	0,25	0,014	0,45	1,49	0	4,21	4,26
7	x	x	x	x	0	0	8,61	8,44
8	x	x	x	x	1,13	0	2,59	2,64

x = nicht bestimmt.

Bei der Durchsicht der zahlenmäßigen Ergebnisse zeigt sich, daß diese Untersuchung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,3% durchzuführen

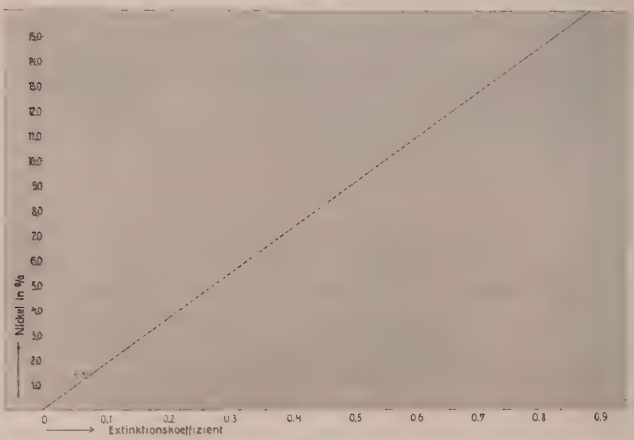


Abb. 18.
Extinktionskoeffizient als Funktion der Konzentration.

ist. Diese ist ausreichend zur Betriebsüberwachung; sie genügt sogar den Ansprüchen des Analytikers. Eigenfärbungen, wie sie beim Lösen des Stahles durch höheren Kohlenstoffgehalt als Braunfärbung oder bei hohen Anteilen an Chrom als gelbe Färbung auftreten, haben bei der

angewendeten, verhältnismäßig großen Verdünnung keinen Einfluß auf das photometrische Ergebnis. Sie lassen sich auch durch kurzes Kochen mit Tierkohle bei besonders hohen Gehalten an Kohlenstoff vermeiden.

Die Färbung des oxydierten Nickelkomplexes ist sehr beständig. Sie ist innerhalb von 8 Stdn. konstant und dadurch besonders geeignet für Reihenuntersuchungen. Auch haben Temperaturen bis zu 50° C keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Bei weiterer Erhöhung verblaßt allerdings die Färbung und geht bei etwa 70° in Gelb über. Der Versuch, den bei der Oxydation des Nickeldimethylglyoxims entstehenden Farbstoff zu isolieren, gelang, doch mußte dessen eingehende Untersuchung zurückgestellt werden. Zunächst gelang es mit den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht, den Körper aus der wäßrigen Lösung auszuschütteln. Durch Vakuumdestillation bei 16 *mm* Quecksilberdruck und bei 35—40° C gelang jedoch die Trennung. Als Rückstand wurde ein rötlicher krystalliner Stoff erhalten, der zu 75,8% aus Brom und zu 2,35% aus Nickel bestand. Der hohe Bromgehalt ist wahrscheinlich auf Adsorption von gebildetem Ammoniumbromid an den Farbstoff zu erklären.

Abschließend läßt sich zu der vorliegenden Bestimmung des Nickels in Stählen sagen, daß ein Verfahren entwickelt wurde, das bei kurzer Analysendauer (20 min) und großer Genauigkeit dem Bedürfnis der Stahlindustrie in weitgehendem Maße entsprechen dürfte.

Weiteres über den Nachweis der Elemente in organischen Stoffen[1]).

Von

L. Rosenthaler (Bern).

[Eingegangen am 2. März 1937.]

Kohlenstoff.

Wenn man von den wenigen Fällen absieht, in denen der Kohlenstoff einer organischen Verbindung durch unvollständige Verbrennung als solcher zutage tritt, wird sein Nachweis entweder, wie seit langem, über die Kohlensäure oder nach dem neueren Verfahren von Ernst Müller[2]) über das Cyanid geführt. Für den Nachweis über die Kohlensäure wird die trockene Oxydation (mit Kupferoxyd oder Bleichromat) benutzt, während die nasse Oxydation, die für die Bestimmung des Kohlenstoffs eine beschränkte Bedeutung hat, für qualitative Zwecke nicht üblich ist. Sie läßt sich aber auch dafür in ganz bequemer Weise benutzen. Die für quantitative Zwecke übliche Dichromat-Schwefelsäure wurde

[1]) Vorhergehende Mitteilungen: diese Ztschrft. **108**, 22, 24 (1937). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **95**, 53 (1917).

allerdings für das endgültige Verfahren nicht angewendet, da die damit in einigen Fällen beobachtete Entstehung von schwefliger Säure zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Es ist ja bekannt, daß die schweflige Säure mit den zum Nachweis der Kohlensäure benutzten Reagenzien Baritwasser und Bleiessig ebenfalls Niederschläge gibt. Durch die Anwendung von Phosphorsäure an Stelle der Schwefelsäure kann diese Fehlerquelle beseitigt werden.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich demgemäß folgendermaßen: Man bringt 0,05 *g* Substanz, 0,2 *g* Kaliumdichromat und 10 Tropfen sirupöse Phosphorsäure in ein kleines Reagensglas, durch dessen durchbohrten Kork eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre führt. Aus Reagensglas und Glasröhre wird am besten vor Anstellung des Versuchs zwecks Ausschaltung der Luft-Kohlensäure die Luft durch Sauerstoff vertrieben. Man verbindet das freie Ende der Glasröhre mit einer Baritwasser enthaltenden Vorlage und erhitzt das Reagensglas[1]) in einem Bad von Glycerin oder Schwefelsäure, wenn nötig bis 250°. In den meisten Fällen wird aber schon vorher genügend Kohlensäure entstanden sein.

Mit diesem Verfahren wurde eine Anzahl von Stoffen aus den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie geprüft. Die Versuche fielen sämtlich positiv aus, wie nach den von den quantitativen Bestimmungen vorliegenden Erfahrungen zu erwarten war.

Wasserstoff.

Zu den älteren Verfahren, die den Nachweis des Wasserstoffes durch seine Oxydation zu Wasser führen, ist seit 1930 das Verfahren von Ö. Schewket[2]) hinzugetreten. Es beruht darauf, daß der Wasserstoff der organischen Verbindungen durch Erhitzen mit Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat in Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Da der Verfasser keine Angaben über die Stoffe macht, die er seinem Verfahren unterworfen hat, und auch von anderer Seite irgendeine Angabe über die Brauchbarkeit des Verfahrens nicht vorliegt, so schien seine Nachprüfung wünschenswert. Es zeigte sich zunächst, daß Thiosulfat ungeeignet ist, da es beim Erhitzen Schwefel abspaltet, der dann mit der vorgelegten Natronlauge Sulfid bildet und so zu Irrtümern Veranlassung gibt. Besser hat sich Natriumsulfit bewährt. Doch traten auch damit Fehlergebnisse ein, die aber nach der entgegengesetzten Seite liegen, da eine Anzahl von Stoffen festgestellt wurde, die beim Erhitzen mit Natriumsulfit keinen Schwefelwasserstoff entwickelten.

[1]) Es empfiehlt sich, am oberen Ende des Reagensglases einen Wattebausch anzubringen, um das bei heftiger Reaktion mögliche Mitreißen von Reagenströpfchen zu vermeiden. — [2]) Biochem. Ztschrft. **224**, 329 (1930); vergl. diese Ztschrft. **100**, 289 (1935).

Geprüft wurden folgende Stoffe: Paraffin, Methanol, Äthanol, Glycerin, Paraformaldehyd, Glucose, Calciumacetat, Stearinsäure, Äpfelsäure, Weinstein, Citronensäure, Tannin, Chloralhydrat, Sulfonal, Harnstoff, Barbitursäure, Alanin.

Naphthalin, Anthracen, m-Kresol, β-Naphthol, Resorcin, p-Nitrophenol[1]), Dimethylhydroresorcin, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäureanhydrid, p-Chlorbenzoesäure, Sulfanilsäure, Pantosept, Acetanilid, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Pellidol, Acridin, Rivanol, Isopropylantipyrin, Coffein, Theobromin, Chininhydrochlorid.

Negative Ergebnisse wurden erhalten mit: Paraffin, Methanol, Äthanol, Naphthalin, Anthracen, Phthalsäureanhydrid, Harnstoff.

Im Anschluß an diese Versuche wurde eine Anzahl organischer Stoffe daraufhin untersucht, ob sie durch Erhitzen mit Selen Selenwasserstoff ergaben. Dabei war von vornherein sicher, daß dies nur für einen Teil der zu untersuchenden Stoffe zutreffen konnte. Es ist ja bekannt, daß durch die Selenhydrierung hydroaromatischer Stoffe aromatische entstehen, und daß somit diese Reaktionsprodukte durch Selen nicht angegriffen werden. Zum Nachweis des Selenwasserstoffs wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte in alkalische Permanganatlösung geleitet; diese wurde nach Ansäuern durch verdünnte Schwefelsäure mit genügend Natriumsulfit versetzt, worauf bei positiver Reaktion wieder elementares Selen entstand[2]).

Da die Untersuchung aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte, konnte nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Stoffen untersucht werden.

Positive Reaktion gaben: Paraffin (schwach), Glucose, Calciumacetat, Weinstein, Tannin, Dimethylhydroresorcin. Verneinend: Naphthalin, Phthalsäureanhydrid, Anthracen, Chloralhydrat, Benzoesäure, Harnstoff, Isopropylantipyrin, Rivanol.

Phosphor.

Gegenüber den bisherigen Verfahren, den Phosphor nach vorhergehender Oxydation als Phosphorsäure nachzuweisen, schien der Versuch erwägenswert, den Phosphor zu Phosphorwasserstoff zu reduzieren, da dieser, wie aus der toxikologischen Analyse bekannt ist, durch seine grüne Flammenfärbung schon in sehr geringer Menge nachzuweisen ist. Die Überführung in Phosphorwasserstoff gelingt leicht, wenn man die organische Phosphorverbindung mit Magnesiumpulver zusammen erhitzt und das Magnesiumphosphid enthaltende Reaktionsprodukt mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzt. Die Erhitzungsreaktion wurde in einem mit Deckel verschlossenen Eisentiegel vorgenommen, die Zersetzung des Reaktionsproduktes in einem Porzellantopf, der mit einem

[1]) Die Prüfung auf Sulfid konnte infolge der durch die Flüchtigkeit des p-Nitrophenols bedingten Gelbfärbung der vorgelegten Natronlauge nur indirekt vorgenommen werden. Die Lösung wurde in der Gaskammer angesäuert. Die entweichenden Dämpfe schwärzten Bleiacetatpapier. — [2]) Ein anderes, nur probeweise angewendetes Verfahren besteht darin, den Selenwasserstoff durch seine Flammenfärbung nachzuweisen.

dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen werden konnte. Durch die eine Bohrung wurde eine Glasröhre geführt, durch die Wasserstoff eingeleitet werden konnte, durch die zweite ein mit Hahn versehener Trichter, der die zur Zersetzung angewendete Flüssigkeit enthielt, und durch die dritte eine mit einer Chlorcalciumröhre verbundene Glasröhre. Die Chlorcalciumröhre wurde mit einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, ähnlich der Marshschen, doch ohne Verengungen, verbunden. Zur Ausführung des Versuchs gibt man das Reaktionsprodukt in den Topf, stellt die nötigen Verschlüsse und Verbindungen her und füllt die Apparatur mit Wasserstoff. Dann läßt man die zur Zersetzung dienende Flüssigkeit hinzutreten und zündet, nachdem man inzwischen verdunkelt hat, den aus dem Ende der Apparatur austretenden Wasserstoff an. Man kann ihn auch in einem Glasröhrchen auffangen und darin entzünden. Auf letztere Weise konnte der in 0.1 *mg* Guajakolphosphorsäure enthaltene Phosphor leicht nachgewiesen werden.

An Stelle der feuchten Zersetzung des Reaktionsproduktes kann die trockene treten, indem man das in eine Glasröhre gebrachte Reaktionsprodukt unter Durchleiten von Wasserstoff erhitzt. Dieses Verfahren entspricht der von Stich angegebenen Abänderung des Dusart-Blondlotschen Phosphornachweises[1]).

Arsen.

Zum Nachweis des Arsens kann man von der Tatsache Gebrauch machen, daß zahlreiche, jedenfalls alle von mir untersuchten organischen Arsenverbindungen mit nascierendem Wasserstoff, der aus Zink und Salzsäure hergestellt wurde, ein arsenhaltiges Gas entwickeln, das sich in der Marshschen und Gutzeitschen Probe ebenso oder ähnlich verhält, wie Arsenwasserstoff. Man kann also in diesen Fällen das Arsen so ohne vorhergehende Zerstörungsreaktionen nachweisen.

Geprüft wurden: Arsanilsäure, Arsacetin, monomethylarsinsaures Natrium, allyl-arsinsaures Natrium, kakodylsaures Natrium, Acetyl-amino-oxyphenylarsinsäure, Neo-Salvarsan, Diphenylarsinchlorid, Acetyl-amino-oxyphenylarsinsäure.

Auf diese Weise konnten beispielsweise unter Benutzung der Marshschen Probe nachgewiesen werden: 0.02 *mg* allyl-arsinsaures Natrium, 0.1 *mg* Neo-Salvarsan und kakodylsaures Natrium und 0.2 *mg* Arsanilsäure. Die Natur des Reaktionsproduktes aus der Arsenverbindung und dem nascierenden Wasserstoff bedarf noch der Untersuchung, da es sich zum mindesten in einem Teil der Fälle nicht um Arsenwasserstoff oder nicht um diesen allein handelt.

Antimon.

Es war zu erwarten, daß die organischen Antimonverbindungen gegenüber der Marshschen und der Gutzeitschen Probe ein den Arsen-

[1]) Vergl. J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, S. 76 (1909).

verbindungen entsprechendes Verhalten zeigten. Dies traf auch bei den zwei nur zur Verfügung stehenden Antimonverbindungen, dem Brechweinstein und dem p-acetylaminophenylstibinsauren Natrium (Stibenyl) zu. Das aus ihnen mit Zink und Salzsäure entwickelte Gas färote ein mit 50%iger Silbernitratlösung befeuchtetes Papier erst gelb, dann braunschwarz. Der im Marshschen Apparat entstandene Spiegel löste sich im Gegensatz zu den meisten Arsenspiegeln nicht sofort in 10%iger Pantoseptlösung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius.

Atomgewichte. Die Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie hat vor kurzem ihren siebenten Bericht veröffentlicht, der die Zeit vom 30. September 1935 bis zum 30. September 1936 umfaßt[1]). Die Kommission, der unter dem Vorsitz von G. P. Baxter, O. Hönigschmid und P. Lebeau angehören, hat folgende Änderungen an der Atomgewichtstabelle vorgenommen:

Kohlenstoff **12,01** statt 12,00; Rubidium **85,48** statt 85,44; Gadolinium **156,9** statt 157,3; Blei **207,21** statt 207,22; Uran **238,07** statt 238,14.

Kohlenstoff. Mit der Neufestsetzung für Kohlenstoff mußte auf Grund einer Reihe von Arbeiten verschiedener namhafter Forscher[2]) schon seit einigen Jahren gerechnet werden. Neuerdings haben Toral und E. Moles[3]) die Dichte von Kohlendioxyd bestimmt, das durch thermische Zersetzung von Natriumbicarbonat gewonnen war, und dabei folgende Mittelwerte erhalten:

1 Atmosphäre 1,97701 ½ Atmosphäre 1,97014

(Grenzdichte 1,96327). Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12,006 bei Annahme eines Mol-Volumens von 22,4146 und zu 12,007 bei Verwendung des von Toral und Moles ermittelten Wertes für die Grenzdichte des Sauerstoffs.

Auf ganz anderem Wege sind G. P. Baxter und A. H. Hale[4]) vorgegangen. Sie haben gewogene Mengen bestimmter Kohlenwasserstoffe (Chrysen, Triphenylbenzol, Anthracen) in reinem Sauerstoff verbrannt und sowohl das entstandene Kohlendioxyd als auch das gebildete Wasser gewogen. Aus dem Gewicht des Wassers ergab sich das des Wasserstoffs, das von dem Gewicht des Kohlenwasserstoffs abgezogen wurde,

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**. A 43 (1937). Bezüglich der früheren Berichte vergl. diese Ztschrft. **93**, 358 (1933); **105**, 205 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 360 (1933); **105**, 211 (1936). [3]) Bol. Acad. cienc. exact. fis. y nat. Madrid **2**, Nr. 4, 4 (1936). [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 510 (1936).

um zu dem des Kohlenstoffs zu kommen, mit dem nun unter Beziehung auf das Gewicht des entstandenen Kohlendioxyds das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff berechnet werden konnte.

Die Kohlenwasserstoffe wurden durch chemische Behandlung, Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln und durch Destillation oder Sublimation sorgfältig gereinigt. Die Verbrennung geschah durch langsame Verdampfung einer gewogenen Menge des betreffenden Kohlenwasserstoffs in einem Strom überschüssigen Sauerstoffs, der zunächst bei 650°, gegebenenfalls aber auch bei 800° in einem Quarzrohr über einen Platinkatalysator geleitet worden war. Zum Ausgleich eines etwaigen Sauerstoffmangels diente eine kurze Schicht Kupferoxyd. Das Wasser wurde teils durch Kondensation, teils durch Adsorption mit Phosphorpentoxyd erhalten. Das Kohlendioxyd wurde von Ascarit (Natriumhydroxyd-Asbest) aufgenommen, wobei einem Wasserverlust des Absorptionsmittels durch Vorschaltung von Phosphorpentoxyd begegnet wurde. Alle Vakuumkorrekturen wurden angebracht. Der Mittelwert aller Bestimmungen 12,0091 steht in Übereinstimmung mit den neueren Ergebnissen der Gasdichtebestimmung und der massenspektroskopischen Untersuchungen, die ergeben, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht weit von 12,01 entfernt sein kann. Deshalb wurde dieser Wert in die internationale Tabelle aufgenommen. Eine Neuberechnung der Dichte verschiedener Gase führte T. Batuecas[1]) beim Kohlenstoff zu Atomgewichtswerten von 11,999 bis 12,007.

Rubidium. Die Neufestsetzung des Atomgewichts für Rubidium wurde veranlaßt durch die Arbeiten von Archibald und seinen Mitarbeitern. E. H. Archibald, J. G. Hooley und N. Philipps bestimmten das Verhältnis RbCl:Ag. Sie gingen vom Rubidiumdichlormonojodid aus, das 10mal aus verdünnter Salzsäure fraktioniert krystallisiert wurde. Einer Umwandlung in das Hydroxyd über das Sulfat durch Fällung mit $Ba(OH)_2$ folgte Neutralisation mit Weinsäure und 5malige Krystallisation des so erhaltenen Hydrotartrats; dieses wurde durch Glühen in Carbonat übergeführt, aus dem dann das Chlorid hergestellt und 3mal umkrystallisiert wurde. Auf spektroskopischem Wege ließ sich in dem so erhaltenen Rubidiumchlorid keine Spur fremder Alkalimetalle mehr nachweisen. Zur Wägung wurde das Rubidiumchlorid durch Schmelzen im Stickstoff vorbereitet. Dann wurde nach der Standardlösung-Methode von C. R. Johnson mit Silber verglichen. Die Vakuumkorrektur wurde angebracht. Aus dem Verhältnis RbCl zu Ag, das im Mittel 1,12104 betrug, ergab sich für das Atomgewicht des Rubidiums die Zahl 85,481.

Zur Bestimmung des Verhältnisses Rubidiumbromid zu Silber und zu Silberbromid, benutzten E. H. Archibald und J. G. Hooley[2]) das bei den Chloridanalysen anfallende Rubidiumnitrat. Dieses wurde von Silber befreit, in das Tartrat übergeführt und dieses 4mal umkrystallisiert. Hieran schloß sich die Umwandlung in das Bromid. Die erste Fraktion der erhaltenen Krystalle stellt die Probe I dar. Der Rest wurde in das

[1]) Bol. Univ. Santiago, Okt.—Dez. 1935. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 618 (1936).

Tribromid übergeführt, das 2mal umkrystallisiert wurde. Die nach der Umwandlung in das Bromid zuerst anfallenden Krystalle bildeten die Probe II, die Mutterlauge die Probe III. Das in dem gewogenen Rubidiumbromid enthaltene Bromid wurde mit Silberlösung gemessen. Das gebildete Silberbromid wurde gewogen. Die Vakuumkorrektur wurde angebracht. Der Mittelwert der drei untersuchten Verhältnisse ist um 0,04 Einheiten höher als die von Archibald vor mehr als 30 Jahren gefundene Zahl. Sie wurde nun in die Tabelle aufgenommen.

Gadolinium. Zur genauen Bestimmung des Atomgewichts von Gadolinium ermittelten C. R. Naeser und B. S. Hopkins[1]) das Verhältnis von $GdCl_3$:3 Ag. Samarium, Europium und Gadolinium enthaltendes Material wurde fraktioniert krystallisiert, und zwar sowohl in Form der Magnesium-Doppelnitrate mit oder ohne Wismut als trennendes Element, als auch in Form der einfachen Nitrate unter Zusatz von Wismutnitrat. Das Wismut wurde gegebenenfalls als Sulfid abgeschieden und das Gadolinium 5mal abwechselnd als Hydroxyd und Oxalat gefällt. Die Fraktionen 7—12 zeigten im Bogenspektrum nur die Linien des Gadoliniums. Das Gadoliniumchlorid wurde aus einer Lösung des Salzes gewonnen, die in einem gewogenen Quarzkolben zur Trockne verdampft wurde. Das Krystallwasser wurde lediglich durch Verwitterung vertrieben. Das Entfernen des Wassers geschah mit einem Strom von Chlorwasserstoffgas. Hieran schloß sich das Schmelzen des Chlorids im Chlorwasserstoff. Die Messung mit Silber erfolgte in üblicher Weise mittels des Nephelometers. Bei den Wägungen wurde die Vakuumkorrektur angebracht. Der Mittelwert von 12 Bestimmungen beträgt 156,9. Er wurde, da er mit F. W. Astons neuestem Befund übereinstimmt, in die Tabelle aufgenommen.

Blei. Das Atomgewicht verschiedener Proben von radiogenem Blei ist von F. Hecht und Edith Kroupa[2]) bestimmt worden. Diese haben die Reinigung des Bleisalzes durch Krystallisation des Nitrats, Umwandlung in Sulfat und Carbonat, wiederholte Krystallisation als Nitrat und Chlorid und schließlich durch Sublimation des Chlorids im Chlorwasserstoff vorgenommen. Die Verhältnisse $PbCl_2$:Ag:AgCl haben sie in der üblichen Weise bestimmt. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert. Da das Atomgewicht des Bleis dem Wert 207,21 näher zu liegen scheint als 207,22, wurde eine entsprechende Änderung in der internationalen Tabelle vorgenommen.

Uran. Auch das Atomgewicht des Urans hat eine Änderung erfahren, und zwar auf Grund von Arbeiten von O. Hönigschmid und F. Wittner[3]), die die Verhältnisse UCl_4:4 Ag:4 AgCl und UBr_4:4 Ag:4 AgBr untersucht haben.

Die genannten Forscher gingen aus von Uranmaterial verschiedenen mineralogischen Ursprungs, das sie nach Entfernung der Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff, Fällung des Uranylcarbonats und dessen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2183 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 248 (1936); vergl. auch diese Ztschrft. **106**, 95 (1936). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 289 (1936).

Auflösung in überschüssigem Ammoniumcarbonat, Krystallisation des Uranylnitrats, Fällung des Uranyloxalats und dessen Verglühen zu U_3O_8 und schließlich Reduktion im Wasserstoff zu UO_2 zur Untersuchung vorbereiteten. Die Halogenide erhielten sie durch Erhitzen des mit Zuckerkohle gemischten Oxyds in einer Atmosphäre von Stickstoff und Chlor oder Stickstoff und Brom. Das erhaltene erste Sublimat wurde ein zweites Mal in ein gewogenes Quarzröhrchen sublimiert. Alle Operationen wurden in einem Einfüllapparat aus Quarzglas durchgeführt. Bei vielen Versuchen wurde das sublimierte Halogemid in einer Atmosphäre des betreffenden Halogens geschmolzen, ehe es zur Wägung gelangte. Die Analyse selbst erfolgte durch Auflösung, Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung und Messung mit Silber. In einzelnen Fällen wurden nachher noch die gefällten Silberhalogenide zur Wägung gebracht. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert. Hönigschmid und Wittner sind der Ansicht, daß der Vergleich der Halogenide mit Silber genauer ist als der mit den Silberhalogeniden, da sie damit rechnen, daß während des Schmelzens eine Dissoziation und ein Verlust an Halogen eintreten kann, denn das Material liefert nach dem Schmelzen etwas höhere und weniger einheitliche Ergebnisse als vorher. Sie geben deshalb dem Wert 238,07, der sich aus den Analysen des ungeschmolzenen Chlorids errechnet, den Vorzug gegenüber dem Gesamtmittelwert aller Bestimmungen. Der bisher gültige Wert gründete sich auf Untersuchungen von O. Hönigschmid und von O. Hönigschmid und W. E. Schilz[1]). Hönigschmid nimmt nun jetzt an, daß die bei der erneuten Untersuchung zutage getretene Differenz darin ihre Begründung findet, daß bei den früheren Untersuchungen die Halogenide schließlich in einer Stickstoffatmosphäre sublimiert und geschmolzen worden sind. Da kein Zweifel darüber zu bestehen scheint, daß diese Annahme berechtigt ist, und da das Atomgewicht 238,07 den aus der neuen Untersuchung gewonnenen Erkenntnissen entspricht, wurde dieser Wert in die Tabelle aufgenommen.

Von weiteren Untersuchungen, die zu Änderungen in der Tabelle nicht geführt haben, seien folgende erwähnt:

Sauerstoff. M. Dole[2]) hat über eine von ihm beobachtete Differenz der Mengenverhältnisse der Isotopen des Sauerstoffs einerseits aus Luft und andrerseits aus dem Wasser des Michigan-Sees, U. S. A., entsprechend 0,00008 Atomgewichts-Einheiten berichtet; er befürwortet die Wahl irgend eines reinen Isotops, wie etwa des leichten Wasserstoffs, als Basis der Atomgewichte. Da aber die analytische Genauigkeit selbst unter den günstigsten Bedingungen niemals 0,001% überschreitet und da die Bestimmung der Atomgewichte nach chemischen Methoden ganz unabhängig von dem gewählten Bezugselement in den meisten Fällen eine mehr oder minder direkte Beziehung zu Sauerstoff einschließt, sieht sich die Kommission nicht veranlaßt, den in ihrem zweiten Bericht[3]) eingenommenen Standpunkt aufzugeben, daß gegenwärtig eine Änderung der Basis keinen Vorteil bietet.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **77**, 221 (1929). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2731 (1935). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, A 42 (1932).

Wasserstoff. Hinsichtlich des Wasserstoffs erscheint es auf Grund massenspektroskopischer Messungen von F. W. Aston[1]) immer wahrscheinlicher, daß sein Atomgewicht um 0,0002—0,0003 Einheiten höher ist als der heute noch gültige Wert. Moles hat ja hervorgehoben, daß die bisherigen chemischen Bestimmungen gewöhnlich mit elektrolytischem Wasserstoff ausgeführt wurden, der infolge teilweiser Isotopentrennung einen unter dem normalen Wert liegenden Gehalt an Deuterium aufweist.

Neon. Dichtebestimmungen, die R. Jungbluth-Ficht und M. Hoeppner[2]) durchgeführt haben, bestätigen den heute gültigen Wert für das Atomgewicht des Neons.

Weitere Atomgewichtsbestimmungen sind ausgeführt worden von G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman[3]) für Gallium, von O. Hönigschmid, K. Wintersberger und F. Wittner[4]) für Germanium, von O. Hönigschmid und R. Schlee[5]) für Silber, Cadmium und Tantal[6]), schließlich von O. Hönigschmid und G. Wittmann[7]) für Molybdän und von O. Hönigschmid und W. Menn[8]) für Wolfram. Alle diese Arbeiten haben entweder die bisherigen Atomgewichte bestätigt oder zu einer Änderung der Tabelle noch nicht geführt. R. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

E. Einecke und L. Rössig.

Bestimmungen und Trennungen seltener Metalle. Im Anschluß an frühere Berichte von E. Einecke[9]) werden die Elemente Gallium, Indium, Thallium, die seltenen Erden sowie Uran, Molybdän, Vanadin und Rhenium behandelt, deren Erforschung weitere analytische Erkenntnisse zeitigte.

Gallium[10]), Indium, Thallium. Die Trennung des Galliums von Indium, Thallium und Eisen hat S. Ato[11]) behandelt.

1. Trennung des Galliums von Indium[12]). Es gelingt nicht, Gallium und Indium mit Hilfe von Kalilauge quantitativ voneinander zu trennen, denn in Kalilauge beliebiger Konzentration, die imstande ist, noch alles Galliumhydroxyd aufzulösen, ist Indiumhydroxyd in sehr geringer Menge löslich. Wird statt Kaliumhydroxyd Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat genommen, so können die Elemente quantitativ getrennt werden. Man verfährt dabei wie folgt: Zu einer Mischung der beiden Salze wird soviel Soda hinzugesetzt, daß die Lösung 5%ig wird.

---

[1]) Nature **135**, 541 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 2389 (1935). — [3]) Bureau Standards Journ. Research Paper **15**, 409 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 81 (1935). — [5]) Angew. Chem. **49**, 464 (1936). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 210 (1936). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **229**, 65 (1936). — [8]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **229**, 49 (1936). — [9]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 127, 214 (1932); **93**, 109 (1933); **98**, 429 (1934); **99**, 113 (1934); **105**, 364 (1936). — [10]) Ein Überblick über die analytische Chemie dieses Metalles in E. Einecke, Das Gallium (1937). — [11]) Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **24**, 270 (1934). — [12]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 118 (1933).

Nach 5 min währendem Kochen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 1%iger Natriumcarbonatlösung, schließlich mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag, der das Indium enthält, wird in 10 *ccm* 6 n-Salpetersäure gelöst, um Spuren von Alkali, die eingeschlossen sein können, zu entfernen. Die Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht. Dadurch fällt Indiumhydroxyd wieder aus. Es wird abfiltriert und in wenig 6 n-Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand durch Glühen in Indiumoxyd übergeführt. Das Filtrat und die Flüssigkeit, die zum Auswaschen des Indiumhydroxydes gedient hat, werden vereinigt, mit Essigsäure eben sauer gemacht, mit 10 *ccm* 6 n-Essigsäure und 2 *g* Camphersäure versetzt. Das Ganze wird 10 min lang schwach erwärmt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit gesättigter Camphersäure ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das Galliumoxyd zur Wägung gebracht. Für die Versuche wurden Mengen von 1—90 *mg* beider Metalle in den verschiedensten Mischungen verwendet. Die Genauigkeit war im allgemeinen befriedigend.

2. Trennung des Galliums von Thallium[1]). In den meisten Lösungen, die beide Metalle gemeinsam enthalten, liegt ThalliumIII-salz vor. Um eine quantitative Scheidung von Gallium herbeizuführen, wird ThalliumIII- zu ThalliumI-salz reduziert und dann wird erst das Gallium mit Camphersäure und im Filtrat das ThalliumI-salz als Chromat gefällt. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Lösung halogenfrei ist, da sonst ThalliumI-halogenid ausfallen kann. Das Halogen wird am besten durch Abrauchen mit Schwefelsäure vertrieben. Im übrigen wird bei der Trennung der genannten Elemente verfahren wie folgt: Die Lösung wird fast zur Trockne eingedampft, mit konz. Salpetersäure aufgenommen und abermals eingedampft. Darauf setzt man 5 *ccm* 6 n-Schwefelsäure hinzu und erhitzt die Lösung solange, bis weiße Nebel auftreten. Sodann wird die Mischung abgekühlt. Der Rückstand wird in 50 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigt, um das ThalliumIII zu reduzieren, und mit Ammoniak neutralisiert. Die Reduktion des Thalliums kann auch durch Wasserstoffsuperoxyd erfolgen, indem der wäßrigen ammoniakalischen Lösung 10 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt werden. Nachdem dann 10 *ccm* 6 n-Essigsäure hinzugegeben worden sind, wird das Gallium durch Camphersäure gefällt und der Niederschlag weiter behandelt, wie oben beschrieben worden ist. Das Filtrat vom Niederschlag, zusammen mit dem Waschwasser, wird bis auf 20 *ccm* eingedampft und mit Ammoniak neutralisiert. Außerdem werden zugesetzt: 5 *ccm* 6 n-Ammoniumhydroxydlösung, soviel Kaliumchromat, daß die Lösung davon 30% enthält, und 10% Alkohol. Die Mischung läßt man über Nacht stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 1%iger Kaliumchromatlösung gewaschen, schließlich so lange mit 50%igem Alkohol behandelt, bis das Waschwasser farblos aussieht. Das Thalliumchromat wird bei 120—130° getrocknet. Diese Angaben beziehen sich auf Lösungen, die 1—100 *mg* Gallium und 10—350 *mg* Thallium enthielten.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 115, 134 (1933).

Bei einem anderen Trennungsverfahren werden beide Metallsalze in die Sulfate übergeführt. Thallium III-sulfat wird reduziert, das Gallium durch Essigsäure und Natriumthiosulfat niedergeschlagen. Um die Fällung zu vervollständigen, wird Camphersäure hinzugegeben. Das Gallium wird als Oxyd gewogen. Die Werte für Thallium fallen etwas höher aus als die des Galliums. Die Fehler können bei letzterem schon bis fast 1 *mg* betragen.

3. Trennung des Galliums von Eisen[1]). *1. Methode.* Je 50 *ccm* Lösung, die 1—85 *mg* Gallium und 200 *mg* Eisen als Nitrate enthalten, werden zu 50 *ccm* heißer 3 n-Kalilauge in eine Platinschale gegossen, 2 min gekocht und kurze Zeit stehen gelassen, worauf das Ferrihydroxyd auf ein Filter gebracht wird, das vorher durch Kaliumhydroxydlösung benetzt worden ist. Nachdem der Niederschlag mit 100 *ccm* 1,5 n-Kaliumhydroxydlösung ausgewaschen worden ist, wird er in Salpetersäure, der etwas Salzsäure zugesetzt ist, gelöst, um Gallium, das von Ferrihydroxyd eingeschlossen sein kann, zurückzugewinnen. Das Eisen wird erneut mit Ammoniak gefällt und abfiltriert. Danach wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, auf 100 *ccm* eingeengt und das Gallium durch Zusatz von 2 *g* Camphersäure gefällt. Die doppelte Fällung des Eisens ist unbedingt erforderlich, wenn größere Mengen Gallium im Vergleich zum Eisen vorhanden sind. Die Galliumfehler können 2—3 *mg* betragen.

2. Methode. Lösungen, die verschiedene Mengen Gallium (1—60 *mg*) und Eisen (1—500 *mg*) als Nitrate enthalten, werden nach Zusatz von 10 *ccm* 6 n-Essigsäure und von 10 *ccm* 20%iger Natriumthiosulfatlösung je 10 min gekocht. Ferri-Eisen wird dabei zu Ferro-Eisen reduziert. Nach Zusatz von 2 *g* Camphersäure wird die Lösung nochmals 10 min gekocht, sodann wird der entstandene Niederschlag, der noch etwa vorhandenes Ferrisalz enthalten kann, abfiltriert, getrocknet und schwach geglüht, um den Schwefel zu entfernen. Der Rückstand wird mit Königswasser eingedampft und in 50 *ccm* Wasser, das etwas Salpetersäure enthält, gelöst. Die Lösung wird in bezug auf Natronlauge normal gemacht, gekocht und das gebildete Ferrihydroxyd abfiltriert. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und das Gallium mit Camphersäure gefällt. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, behandelt. — Die auf diese Weise bestimmten Galliumwerte sind wesentlich besser; die Verluste betragen aber immer noch maximal $\sim$ 1 *mg*.

Bestimmung des Galliums in Aluminium.

J. A. Scherrer[2]) erwähnt die folgenden, im wesentlichen schon bekannten Methoden: 1. Das Gallium wird aus schwefelsaurer Lösung von Aluminium durch Fällen mit Kupferron getrennt und im Oxydgemisch, das Vanadin, Titan und Zirkon enthält, indirekt bestimmt.

2. Das Gallium wird aus salzsaurer Lösung durch Extrahieren mit Äther getrennt, mit Kupferron gefällt und als Galliumoxyd Ga_2O_3 gewogen.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 119 (1933). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **15**, Nr. 853, 585 (1935).

Maßanalytische Bestimmung des Indiums. Indium, das wachsende technische Bedeutung gewinnt, kann ähnlich wie Zink[1]), durch Titration mit Kaliumferrocyanid bestimmt werden. Für die visuelle maßanalytische Bestimmung, mit der sich H. B. Hope, M. Ross und J. F. Skelly[2]) befaßt haben, nachdem früher schon[3]) eine potentiometrische Titration nach diesem Prinzip ausgearbeitet worden ist, müssen folgende Lösungen bereitet werden: 1. 2 *g* Diphenylbenzidin[4]) in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure, die vorher bis zum Auftreten von Schwefel trioxydnebeln erhitzt worden ist, um sie von Nitraten und Nitriten zu befreien, da Nitrite eine bleibende Blaufärbung des Indikators verursachen. 2. 10 *g* Kaliumfluorid in 100 *ccm* Wasser. 3. 2,5 *g* Kaliumferrocyanid-trihydrat und 0,2 *g* Kaliumferricyanid in 1 *l* Wasser. Diese Lösung wird gegen eine solche mit bekanntem Indiumgehalt eingestellt.

Verhältnismäßig große Mengen des Indiums, die in den Handel gebracht werden, finden für Zahnlegierungen Verwendung. Diese Legierungen enthalten Gold, Silber, Platinmetalle, Kupfer, Zink und Indium. Die quantitative Bestimmung des Indiums in diesen und ähnlichen Mischungen gestaltet sich wie folgt: Man löst eine Probe, die ungefähr 10—15 *mg* Indium enthält, in Königswasser, versetzt mit 5—10 *ccm* Schwefelsäure, die nitrat- und nitritfrei sein muß, und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefeltrioxydnebeln. Um die Fällung des Indiumhydroxydes zu verhindern, wird sodann so viel Salzsäure hinzugesetzt, daß der Gesamtsäuregehalt einer n-Lösung entspricht. Man erhitzt die Lösung darauf bis zum Kochen und leitet in die heiße Mischung 30 min lang einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom ein. Man filtriert die Sulfide sofort ab, vertreibt den überschüssigen Schwefelwasserstoff im Filtrat durch Kochen und macht die Lösung mit Ammoniak leicht alkalisch. Der frisch gefällte Niederschlag ist schwer filtrierbar. Man läßt ihn altern, gegebenenfalls durch längeres Kochen. Darauf wird er abfiltriert und auf dem Filter durch wiederholtes Durchspülen mit 15 *ccm* Eisessig gelöst, darauf wird das Filter 3mal mit je 5 *ccm* heißem Wasser nachgewaschen. Die Lösung enthält das Indium und etwa noch vorhandenes Eisen. Ist dieses zugegen, was die Farbe des Hydroxydniederschlages verrät, gibt man 5 *ccm* der Kaliumfluoridlösung hinzu. Dadurch wird das vorhandene Eisen komplex gebunden und die Berlinerblaureaktion bleibt aus. Man hat auf diese Weise die sonst notwendige Fällung des Eisens mit α-Nitroso-β-naphthol vermieden. Wenn Kaliumfluorid hinzugegeben worden ist, muß die Lösung 60%ig an Eisessig sein, andernfalls genügt ein Gehalt von 40%. Bevor 2 Tropfen Indikatorlösung zugegeben werden, ist die Mischung auf Zimmertemperatur abzukühlen. Darauf läßt man Kaliumferrocyanid unter fortwährendem Schütteln hinzufließen. Die Art des Farbwechsels am Endpunkt ist bedingt durch die Gegenwart

[1]) W. H. Cone und L. C. Cady, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 356 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 214 (1928). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 51 (1936). — [3]) U. B. Bray und H. D. Kirschman, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 2739 (1927); vergl. diese Ztschrft. **93**, 133 (1933). — [4]) Einzelheiten über den Oxydations-Reduktions-Indikator Diphenylbenzidin in I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, I, S. 77, 94 (1930).

oder Abwesenheit des Eisens. Im ersten Fall findet ein Umschlag der Lösung von Mattgrün nach Hellblau, wenn kein Kaliumfluorid hinzugefügt worden ist, von Schieferblau nach Erbsengrün statt. Die Farbe am Umschlagspunkt bleibt etwa 10 Sek. bestehen. Wenn Chloride zugegen sind, ist der Endpunkt der Titration nicht zu erkennen.

Quantitative Extraktion von Indiumchlorid mit Äther. S. Ato[1]), der im Jahre 1922 Versuchsergebnisse über das Verhalten einer Lösung von IndiumIII-chlorid in starker Salzsäure gegenüber Äther veröffentlicht hat, sah sich auf Grund der Ergebnisse der Arbeit von J. Wada und R. Ishii[2]) über das IndiumIII-bromid veranlaßt, seine Versuche von damals zu erweitern. Es wurden die früheren Versuchsergebnisse bestätigt. Das Indiumchlorid war nur zu einem sehr kleinen Teil in Äther löslich im Gegensatz zu Indiumbromid, das bei Verwendung von starker Säure der gleichen Konzentration etwa zu 99% in der ätherischen Schicht gefunden wird. Ferner wurden andere Anteile von Indiumchlorid in 20 *ccm* Salzsäure von bekannter Konzentration gelöst und sodann mit 20 *ccm* Äther geschüttelt. Der ätherische Anteil wurde mit 10 *ccm* Salzsäure der gleichen bekannten Konzentration behandelt, die saure Schicht von der ätherischen getrennt, das Indium in den beiden Schichten als Hydroxyd gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. In allen Fällen war die Menge Indiumchlorid, die sich in Äther gelöst hatte, verschwindend klein.

Maßanalytische Bestimmungen des Thalliums. E. H. Swift und C. S. Garner[3]) studierten die oxydimetrische Titration des Thalliums mittels Permanganats, Jodats und CerIV-sulfats. Für die Versuche wurden gebraucht: Kaliumpermanganatlösung, Kaliumbromatlösung, Kaliumjodatlösung, die alle drei nach den in der Maßanalyse üblichen Verfahren eingestellt wurden, ferner Cersulfatlösung, die aus technischem Cerdioxyd hergestellt wurde, das mit konz. Schwefelsäure behandelt, zu dem gewünschten Volumen aufgefüllt und durch Asbest filtriert worden war. Die Cersulfatlösung wurde nach dem Verfahren von Willard und Young gegen eine Natriumoxalatlösung eingestellt. Die ThalliumI-sulfatlösung wurde durch Überführen von ThalliumI-nitrat in das Sulfat, Umkrystallisieren, Lösen des Sulfats und Auffüllen auf das gewünschte Volumen bereitet. Die Lösung wurde nach der Methode von E. Zintl und G. Rienäcker durch Bromatlösung mit Methylorange als Indikator eingestellt.

1. Die Titration der Thallosalze in Salzsäure mit Kaliumpermanganatlösung nach J. E. Willm wurde in verschiedener Weise modifiziert: Änderungen der Anfangsacidität von 0,5 n bis n, des Volumens von 100—200 *ccm* und der Temperatur von 55—90° führten zu Resultaten, die 0,6—0,7% zu hoch ausfielen. Das Hinzufügen von Phosphorsäure allein oder zusammen mit Manganosalzen hatte keinen merklichen Einfluß auf das Ergebnis. Ein Zusatz von festem Kalium-

[1]) Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **24**, 162 (1934). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 444 (1935). – [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 113 (1936).

chlorid (10—12 *g*) verbesserte die Resultate in der Weise, daß die Werte nur noch um 0,4% zu hoch ausfielen. Aber auch in diesem Fall war der Endpunkt nicht scharf. Außerdem wurde bei jeder Titration Chlor oder unterchlorige Säure entwickelt. Diese Versuche bestätigten die Einwände hinsichtlich der Abhängigkeit des Endpunktes von der Acidität der Lösung, die auch von anderen Forschern gegen das Verfahren von J. E. Willm erhoben sind. Bei Verwendung von Jodmonochlorid, von dem der zu untersuchenden salzsauren Thallosalzlösung 5 *ccm* gemeinsam mit 4 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zugefügt worden waren, wurde bis zum Verschwinden der Jodfarbe im Tetrachlorkohlenstoff mit Permanganatlösung, die entweder rasch oder tropfenweise unter Umschütteln zugegeben wurde, titriert. Auch hier trat der Geruch nach Chlor, bezw. nach unterchloriger Säure auf.

2. Die Bestimmungen der ThalliumI-salze mit CerIV-sulfat, bei denen Jodmonochlorid zur Erkennung des Endpunktes verwendet wurde, sind in der gleichen Weise ausgeführt worden wie die mit Permanganat. Es zeigte sich, daß auch hier Fehler nicht vermieden werden können: es wird mehr Thallium gefunden als dem Gehalt der Lösung entspricht, selbst in 4 n- bis 8 n-saurer Lösung.

3. Versuche über die Titration des ThalliumI-salzes mit Jodat unter Benutzung von Jodmonochlorid zur Erkennung des Endpunktes sind schon von A. J. Berry gemacht worden; sie sind jedoch unbrauchbar zur Entscheidung der Frage, ob diese Methode anwendbar ist oder nicht, da Berry nach Angaben der Verfasser nicht alle Vorsichtsmaßregeln getroffen hat. Swift und Garner führten die Versuche in derselben Weise durch wie beim Permanganat angegeben, nur wurde in diesem Fall nach beendigter Titration gekühlt, um einen möglichen Verlust durch Joddampf zu vermeiden. Es scheint, daß die Geschwindigkeit, mit der die Kaliumjodatlösung in die Thallosalzlösung fließt, ohne Belang ist. Die Titration ist exakt, wenn der Säuregehalt zwischen n und 5 n schwankt und der Thalliumgehalt zwischen 0,078 *g* und 0,42 *g* in 100 *ccm* der titrierten Lösung beträgt. Eine Endpunktskorrektion ist nicht erforderlich, und die Lösung kann, wenn übertitriert worden ist, mit eingestellter Jodlösung zurücktitriert werden.

Potentiometrische Titrationen des Thalliums. Mehrere quantitative Methoden zur Bestimmung des 3wertigen Thalliums beruhen darauf, daß ThalliumIII-salz Kaliumjodid oxydiert und das freiwerdende Jod (zwei Äquivalente) mit Thiosulfat titriert wird. Diese Methode liefert aber Werte, die stets um etwa 0,74% zu tief liegen. Fr. Čuta[1]), der diesen Reaktionsmechanismus näher untersucht hat, um den etwaigen Fehler vermeiden zu können, studierte die Reaktion zwischen ThalliumIII und Thiosulfat bei verschiedenen Temperaturen unter Änderung der Bedingungen. Den Gang der Reaktion verfolgte er potentiometrisch. Die Änderung der elektromotorischen Kraft der Kette $Pt/Tl^{\cdots}/KCl$ gesättigt Hg_2Cl_2, Hg wurde gemessen. Er fand, daß bei der oben angegebenen Reaktion stets Sulfat gebildet wurde, und zwar zunehmend

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 383 (1934).

mit steigender Temperatur. Bei 90° lagen die Verhältnisse am günstigsten. Der Vorgang verläuft dann etwa nach der Gleichung:

$$4\,Tl^{\cdot\cdot\cdot} + S_2O_3'' + 5\,H_2O = 4\,Tl^{\cdot} + 2\,SO_4'' + 10\,H^{\cdot}$$

Nach dieser Reaktion kommt nur der achte Teil Thiosulfat auf die gleiche Menge Thallium. Zu der ThalliumIII-salz-Lösung, die mit Salzsäure im Überschuß versetzt war, da das ThalliumIII-salz, zumal in der Hitze, dann stabiler ist, wurde vor der Titration Bromwasser im Überschuß gegeben. Im Verlauf der Versuche ergab sich, daß man das überschüssige Brom nicht durch Kochen zu entfernen braucht; man kann es mit Thiosulfat zerstören. Die Titrationskurve zeigte dann zwei Unstetigkeiten. Die Einstellung des Potentials erfolgte im allgemeinen schnell und präzise, nur in der Nähe des Endpunktes dauerte es etwa 20 min, ehe sich ein konstanter Wert eingestellt hatte, der je nach den Bedingungen Schwankungen aufwies. Das änderte sich, als Čůta nach Zerstörung des überschüssigen Broms auf je 200 *ccm* Flüssigkeit 0,02 *g* QuecksilberII-jodid hinzufügte. Die Titration lieferte genauere Werte, und die Einstellung in der Umgebung des Endpunktes erfolgte erheblich rascher und schärfer. Die Wirkung von QuecksilberII-jodid scheint spezifisch für das Salz zu sein, denn weder andere Quecksilbersalze noch Jodide anderer Metalle zeigten ähnliche Eigenschaften. Aber auch in diesem Fall verläuft die Reaktion nicht quantitativ, wie es die Gleichung verlangt. Der mittlere Fehler der Methode beträgt $\pm 0{,}7\%$. Man kann zu den theoretischen Resultaten durch Multiplikation mit dem empirischen Faktor 1,0043 kommen. Die Titration kann in ThalliumIII-salz-Lösungen ausgeführt werden, die Brom, Chlor, Chloride, in geringerer Menge Bromide, QuecksilberII-salze, Cadmium, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Perchlorsäure enthalten, aber in allen diesen Fällen nur in Gegenwart eines Überschusses an Salzsäure. Die Titration wird gestört durch KupferII-salze, EisenIII-salze und 5wertiges Arsen. Die Methode ist für Konzentrationen von 0,026—0,435 *g* in 200—900 *ccm* Lösung ausgearbeitet worden. Die Werte sind trotz des ungünstigen Quotienten $Tl:S_2O_3 = 8$ im allgemeinen brauchbar bei der 8fachen Verdünnung der jodometrisch eingestellten 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Die visuelle Titration des durch ThalliumIII-salze freigemachten Jods mit Thiosulfat ist von J. Proszt an kleinen Mengen ThalliumIII-salz (0,0002—0,0008 n-Lösungen) untersucht worden. Proszt hat festgestellt, daß die Titration brauchbare Werte liefert, wenn man das Thiosulfat gegen Thalliumsalzlösungen bekannten Gehalts einstellt. Der Titer der Thiosulfatlösung ist nicht konstant, sondern ändert sich mit wechselnder Konzentration an Thallium. Im Gegensatz dazu stehen die Versuche von Fr. Čůta[1]), der gefunden hat, daß ThalliumIII-salze beliebiger Konzentration (er hat mit 0,0002—0,004 n-Lösungen gearbeitet) mit einer Thiosulfatlösung titriert werden können, deren Titer gegen reines Jod eingestellt ist, wenn nur die zugegebene Menge Kaliumjodid groß genug ist und das Reaktionsgemisch während der Titration tüchtig

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 33 (1935).

geschüttelt wird. Es ist erforderlich, in stark salzsaurer Lösung zu arbeiten, doch ist es bei der Titration mit Thiosulfat im Gegensatz zu derjenigen mit arseniger Säure nicht notwendig, auf den p_H-Wert der zu titrierenden Lösung zu achten. Man könnte glauben, daß sich beim Schütteln der Luftsauerstoff an der Reaktion beteiligt. Das ist aber nicht der Fall, da beim Arbeiten im Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom die gleichen Resultate erhalten worden sind. Die Versuche wurden mit ThalliumI-chlorid oder ThalliumI-carbonat ausgeführt, die durch Brom oder Chlor vollständig oxydiert wurden. Das Ende der Analyse wurde entweder potentiometrisch oder aber mit Stärke als Indikator festgestellt. Dabei sind keine merklichen Unterschiede zwischen den erhaltenen Werten gefunden worden.

Bestimmung kleiner Thalliummengen in Gegenwart anderer Metalle. Da Thalliumsalze in steigendem Maße zur Bekämpfung von Ungeziefer und Insekten verwendet werden, ist es wünschenswert, für geringe Mengen des Metalls neben der spektrographischen eine chemische Bestimmungsmethode zu haben. Die von P. A. Shaw[1]) ausgearbeitete Vorschrift gestattet eine Bestimmung von Thallium bis herab zu 500 γ. Die Methode besteht darin, daß ThalliumIII-chlorid durch Kaliumjodid reduziert wird, und daß der Thalliumgehalt gegeben ist durch die freiwerdende Menge Jod. Diese wird mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und colorimetrisch bestimmt. Werden kleinere Lösungsmengen genommen, so können noch Mengen bis 50 γ gefunden werden. Da mit Schwefelkohlenstoff nicht gern gearbeitet wird, hat L. A. Haddock[2]) versucht, die Farbe der Jodstärkelösung für die colorimetrische Bestimmung des Thalliums nutzbar zu machen und die Methode Shaws den geringeren Mengen Metalls entsprechend (0 γ bis 200 γ) geändert. Bei der Prüfung der Jodstärkefarbe mittels eines Tintometers wurde Proportionalität zwischen Thalliumgehalt und Farbtiefe festgestellt. Das Arbeiten mit einem Tintometer liefert nicht so exakte Resultate wie sie mit dem Colorimeter erhalten werden, aber das Tintometer gestattet eine sehr rasche Bestimmung. Da die Jodstärkefarbe sich ändern kann, wenn andere Salze zugegen sind, müssen diese vorher entfernt werden. Die beschriebene Methode ist nur zuverlässig, wenn nach folgender Vorschrift verfahren wird: Metallsalze werden in Wasser gelöst, mit einem kleinem Überschuß gesättigter Kaliumcyanidlösung versetzt und, wenn nötig, ammoniakalisch gemacht. Sind Eisen oder Mangan in Mengen von $> 0{,}5\ g$ zugegen, so gibt man vor der Anwendung des Cyanids 5 g Citronensäure zu und versetzt die Lösung mit Ammoniak in geringem Überschuß. Das Thallium muß einwertig vorliegen und wird durch kräftiges Schütteln mit 4mal je 15 *ccm* einer 1%igen Lösung von Diphenylthiocarbazon in Chloroform extrahiert; mit diesem Reagens reagiert 3wertiges Thallium nicht. Es wurde gefunden, daß Thallium auf diese Art von Alkalimetallen, alkalischen Erden, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Eisen, Chrom, Silber und einigen anderen Metallen leicht zu trennen ist. Ist Mangan zugegen, so muß eine doppelte

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 93 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 435 (1935). — [2]) Analyst **60**, 394 (1935).

Extraktion vorgenommen werden. Sulfate, Chloride, Phosphate und Nitrate scheinen nicht zu stören, müssen aber vorher entfernt werden, weil sie auf die Jodstärkefarbe Einfluß haben können. Die Konzentrationen von Nickel, Zink oder Quecksilber dürfen höchstens 0,1 *g* betragen. Blei und Wismut stören in größeren Mengen als 0,5 *mg*, da ihre Jodide gefärbt sind.

Den Chloroformauszug wäscht man mit 20 *ccm* Wasser. Dann dampft man die vereinigten Extrakte, die das einwertige Thallium enthalten, zur Trockne ein. Zu dem Rückstand wird 1 *ccm* konz. Schwefelsäure gegeben und das Ganze über einem Mikrobrenner erhitzt. Die Zerstörung der organischen Substanz kann durch Perhydrol beschleunigt werden, das man in die heiße Lösung tropfen läßt. Nachdem die Säure farblos geworden ist, wird die Lösung gekühlt, dann mit 20 *ccm* Wasser in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben gespült. Es werden 1 *g* Ammoniumchlorid und 25 *ccm* des noch zu beschreibenden Spezialbromreagenses zugegeben. Die Lösung wird schnell zum Sieden erhitzt, so daß sie nach 3 min farblos ist, und dann rasch auf 18° abgekühlt. Nachdem die Lösung in einen graduierten 50 *ccm*-Stöpselcylinder übergeführt ist, wird auf 35 *ccm* aufgefüllt. Dann werden 5 Tropfen einer 25%igen Lösung von Phenol in Eisessig hinzugegeben. Die Lösung wird geschüttelt und 3 min stehen gelassen. Nach dieser Zeit werden 5 *ccm* frischer 0,2%iger Lösung jodatfreier Kaliumjodidlösung und ferner 1 *ccm* Stärke-Glycerinlösung hinzugefügt. Die Mischung wird geschüttelt und genau 5 min stehen gelassen. Die Temperatur muß ungefähr 18° betragen. Darauf wird die Tiefe der Farbe mit dem Tintometer bestimmt, das auf Thallium geeicht ist.

Bereitung des Bromreagenses: Man löst 100 *g* Dinatriumhydrophosphat in 900 *ccm* frisch hergestelltem Bromwasser und fügt zu dieser Lösung 100 *ccm* konz. Salzsäure hinzu.

Bereitung der Stärke-Glycerinlösung: Man verrührt 10 *g* lösliche Stärke mit 50 *ccm* Wasser zu einer Paste und gibt diese Paste unter ständigem Umrühren zu 450 *ccm* Wasser. Nach Zufüllen von 500 *ccm* Glycerin wird die Lösung 5 min gerührt und vorsichtig erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird auf 1 *l* verdünnt.

Die Analysenergebnisse genügen technischen Ansprüchen.

R. Berge und H. Patzsch[1]) beschreiben eine Methode, die den Nachweis von Thallium in organischen Substanzen gestattet. Von Rebhühnern, die durch Zelioweizen vergiftet worden waren, wurden die Gewebeteile mit Salpetersäure (D 1,48) abgeraucht und abermals mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und auf 750 *ccm* verdünnt. Nach Hinzufügen von 10 *ccm* 0,5%iger Ferrichloridlösung wurde ammoniakalisch gemacht und 24 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausfallende Eisen II-sulfid schließt das Thalliumsulfid ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Thallium spektroskopisch nachgewiesen. E. Einecke und L. Rössig.

[1]) Deutsch. tierärztl. Wochenschrft. **43**, 20 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106, I**, 1745 (1935).

Seltene Erden. Die Trennung seltener Erden durch Anwendung der von dem Botaniker M. Tswett[1]) begründeten chromatographischen Adsorptionsanalyse, die sich in der organischen Chemie schon ihren Platz erobert hat[2]), schlagen E. Lange und K. Nagel[3]) vor. Sie weisen zur Begründung ihres Vorschlages z. B. auf die Trennungsmöglichkeit der Edelgase infolge ihrer verschiedenen Adsorptionskräfte gegenüber Aktivkohle hin. Durch den Hinweis auf die Neigung der seltenen Erden, mit Magnesiumnitrat Doppelsalze zu bilden, glauben die Verfasser eine Anregung für die Wahl des Adsorptionsmittels zu geben.

Das von L. F. Yntema[4]) und von Yntema gemeinsam mit R. W. Ball[5]) geübte Verfahren zur Trennung des Europiums und Ytterbiums von anderen seltenen Erden durch Fällung der erstgenannten als Sulfate 2wertiger Metalle nach vorheriger Reduktion[6]) ist, falls jene Elemente nur in geringen Konzentrationen vorliegen, erst nach einer voraufgehenden zeitraubenden Anreicherung durch fraktionierte Krystallisation anwendbar. Es gelang aber P. W. Selwood[7]) in solchen Fällen eine auf Anhieb quantitative Fällung durch Adsorption an Bariumsulfat. Aus dem Niederschlag ließ sich beispielsweise Europium, das aus einem Gemisch von Metallen der Terbingruppe stammte, mit heißer konz. Salpetersäure herauslösen. Es ist anzunehmen, daß Ytterbium sich in gleicher Weise abscheiden läßt.

Eine andere Untersuchung von Selwood[7]) war der Trennung von Neodym und Samarium gewidmet. Das bei der Reduktion der wasserfreien Chloride im Wasserstoffstrom erhältliche SamariumII-chlorid wird wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung hydrolysiert:

$$6\ SmCl_2 + 3\ H_2O \rightleftarrows 4\ SmCl_3 + Sm_2O_3 + 3\ H_2.$$

Der Niederschlag, der aus Hydroxyd oder basischem Chlorid des Samariums besteht, ist aber nicht völlig frei von Neodym, so daß dieses etwas umständliche Verfahren mit der erprobten fraktionierten Krystallisation der Doppelnitrate wohl nicht in Wettbewerb treten wird.

Die Reindarstellung seltener Erdmetalle ist für den auf diesem Gebiet arbeitenden Analytiker von Interesse, weshalb das darin Erreichte, wenn auch nur kurz, mitgeteilt werden soll. Bisher sind nur die Elemente der Ceritgruppe isoliert worden. Diejenigen der Yttererden erhielt St. Meyer[8]) lediglich in einem Regulus vereinigt und J. F. G. Hicks[9]) als ein besonders Yttrium enthaltendes Pulver. Die Isolierung von Erbium und Gadolinium versuchten E. E. Schumacher und J. E. Harris[10]) durch fraktionierte Destillation der Aluminiumlegierungen, erzielten aber nur 10-, bezw. 60%ige azeotrope Gemische.

[1]) Ber. Deutsch. Botan. Ges. **24**, 316, 384 (1916). — [2]) G. Hesse, Angew. Chem. **49**, 315 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 210 (1936). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2782 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 223 (1932). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4264 (1930); vergl. diese Ztschrft. **93**, 149 (1933). — [6]) Vergl. W. Kapfenberger, diese Ztschrft. **105**, 199 (1936). — [7]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1145 (1935). — [8]) Monatsh. f. Chem. **20**, 793 (1899). — [9]) Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1619 (1918). — [10]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 3108 (1926).

Zur Darstellung des Samariums und Gadoliniums bediente sich F. Trombe[1]) neuerdings eines für die Isolierung von Cer, Lanthan und Neodym bereits angewendeten, modifizierten Verfahrens. Jene Metalle werden aus den Schmelzen ihrer mit Kaliumchlorid (44%) und Lithiumchlorid (12%) versetzten Chloride elektrolytisch gewonnen. Dabei wird als Anode ein Graphitcylinder verwendet, der, durch Fluorit isoliert, mit als Kathode dienendem geschmolzenen Cadmium z. T. gefüllt ist. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus der Abb. 19 ersichtlich. Mit einer Stromstärke von 7—8 Ampère und 10 Volt Spannung ließen sich 4 *g* Salzschmelze von 625°, steigend bis 675°, in 15 min aufarbeiten. Dabei wurde ein 6% Gadolinium enthaltendes Cadmium erzielt. Durch Vakuumdestillation ($1 \cdot 10^{-3}$ *mm*) in einem Molybdäntiegel gelingt bei 1235° die Abtrennung des Cadmiums, und es hinterbleibt ein cadmiumfreies, mit wenig Silicium (0,7%) verunreinigtes Gadolinium, dessen Reinheitsgrad 98,4% beträgt. Dieses Metall wird von kochendem Wasser nicht angegriffen und ist an der Luft ziemlich beständig. Samarium wurde in gleicher Weise bei 600—725° als 4—13%ige Legierung mit Cadmium hergestellt.

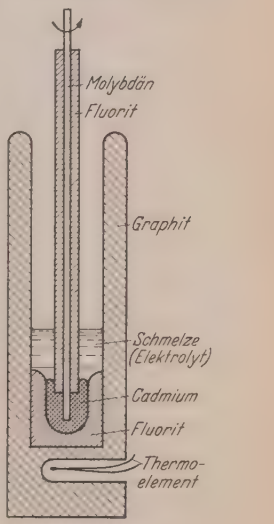


Abb. 19.

Eine colorimetrische Bestimmung des Cers mittels Pyrogallols[2]) oder Gallussäure in schwach ammoniakalischer Lösung versuchten F. M. Schemjakin und T. W. Waschedtschenko[3]). Die günstigsten Bedingungen wurden durch Aufnahme der Zustandsdiagramme nach der Dreiecksmethode von R. St. Gibbs ermittelt. Durch Überschichten mit einer indifferenten Flüssigkeit (z. B. Äther) wird Luftausschluß erzielt. Die entstehenden violetten Niederschläge haben dadurch eine größere Haltbarkeit. Dieselbe Wirkung ist auch durch Zusatz von Natriumsulfit zu erzielen. — Es ist mit Neßler-Röhren und auch im Colorimeter gearbeitet worden. Einzelheiten des russischen Originals sind dem Berichterstatter nicht bekannt.

Qualitative Reaktionen, insbesondere des Cers, mit Methylenblau. Eine verdünnte wäßrige Lösung des Reagenses (0,25%) gibt nach L. Passerini und L. Michelotti[4]) mit einer Reihe von Salzen farbige Niederschläge. Und zwar liefern $Hg(NO_3)_2$, $(NH_4)_2MoO_4$, MoO_2Cl_2, $PdCl_2$, $H_2[PtCl_6]$ violette, $K_2Cr_2O_7$ rotbraune, $AuCl_3$ wie $K_3[Fe(CN)_6]$ dunkelgrüne, flockige Fällungen, $K_4[Fe(CN)_6]$ ergibt eine aus blaugrünen Nädelchen bestehende Abscheidung. Sämtliche Fällungen

[1]) Compt. rend. **200**, 459 (1935); vergl. Compt. rend. **193**, 421 (1931); **194**, 1653 (1932); **196**, 704 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 456 (1936). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. (russ.) **5**, 667 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 599 (1936). — [4]) Gazz. chim. ital. **65**, 824 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2595 (1936).

gehen beim Verdünnen mit Wasser sowie durch Säurezusatz in Lösung. — Einen anfänglich pulverigen, rötlichen, allmählich körnig und dunkelblau werdenden Niederschlag erhält man mit $IrCl_4$, einen krystallinen (grüne Nädelchen) mit KSCN. Letztere beiden sind schwer löslich, auch in Säuren.

Gegenüber diesen weniger spezifischen Reaktionen, die zur Identifizierung obiger Metalle wohl nur gelegentlich dienen können, verdient die mit zunehmender Konzentration granat- bis violettrote Färbung, die 4wertiges Cer im Gegensatz zum 3wertigen zeigt, durchaus mehr Beachtung.

Keine Reaktionen mit Methylenblau wurden beobachtet bei $Ag^{'}$, $Cu^{''}$, $Be^{''}$, $Ca^{''}$, $Sr^{''}$, $Ba^{''}$, $Hg^{'}$, $Al^{'''}$, $Tl^{'}$, $Zr^{''''}$, $Th^{''''}$, $As^{'''}$, $As^{'''''}$, $Sb^{'''}$, $Bi^{'''}$, $Cr^{'''}$, $UO_2^{''}$, $Fe^{'''}$, $Ni^{''}$, $Co^{''}$. Hingegen erscheinen nach längerem Stehen blaue flockige Abscheidungen mit $Zn^{''}$, $Cd^{''}$, $Ti^{''''}$, $Sn^{''''}$, VO_3', WO_4'', $Mn^{''}$, $Fe^{''}$.

Uran. Quantitative Fluorescenzanalyse des Urans. Die von E. L. Nichols und M. Slattery[1]) gemachte Beobachtung von intensiven Leuchterscheinungen an mit Uran aktivierten Fluoriden, insbesondere der Alkali- und Erdalkalimetalle beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht wurde bekanntlich 1933 von F. Hernegger[2]) zu einem sehr empfindlichen Urannachweis entwickelt, der die bisher leistungsfähigste Tüpfelreaktion von F. Feigl bei weitem übertraf. Es liegt nunmehr auch die quantitative Auswertung dieses Prinzips vor, die von Hernegger gemeinsam mit Berta Karlik[3]) ausgearbeitet worden ist.

Es wird empfohlen, die auf Uran zu prüfende Substanz mit einer bekannten Menge Natriumfluorid innig zu mischen, sie mittels einer Mikropastillenpresse zu Pastillen von ungefähr 25 *mg* zu verarbeiten und diese (um immer dieselbe Schichtdicke zu gewährleisten) in einer Platinöse von unveränderlichem Umfang zu einem Glas zu schmelzen; keinesfalls ist aber die Mischung höher zu erhitzen, als dafür erforderlich ist. Aus der Intensität des Fluorescenzspektrums kann man mittels einer Eichkurve auf den Urangehalt schließen. Das Reziprozitätsgesetz ist für Mengen von 10^{-8} – 10^{-6} *g* Uran streng gültig, während bei kleineren und größeren Konzentrationen Abweichungen auftreten. Wegen der Einzelheiten der optischen Technik sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren ließen sich auch Urangehalte im Meerwasser von der schwedischen Westküste in Höhe von $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ bis $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ *g* je Liter feststellen. Das Uran wurde nach der durch Eindampfen weitgehend zu erzielenden Abscheidung des Calciumsulfats aus der Mutterlauge mit Ferrihydroxyd 2—3mal adsorptiv gefällt und von diesem mittels Ammoniumcarbonats getrennt. Nach Abrauchen der Ammoniumsalze und Verflüchtigen der noch vorhandenen geringen Menge Kieselsäure als Siliciumtetrafluorid hinterblieb das Uran. Nach Aufnehmen mit Salzsäure und Verdampfen wurde der Trockenrückstand

[1]) Journ. Opt. Soc. America **12**, 449 (1926); **19**, 175 (1929). — [2]) Anz. d. Wien. Akad. d. Wissensch. vom 19. Januar 1933. — [3]) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien Abt. IIa **144**, 217 (1935).

in dem Platintiegel mit einer geeigneten Menge Natriumfluorid innig vermengt und aus einer Probe dieser Mischung eine wohl dimensionierte Perle erschmolzen.

Die Reduktion des Uranyl-Ions im Oxalat-Aktinometer. Außer der durch Uranylsalze erregten monomolekularen Photolyse der Oxalsäure $H_2C_2O_4 \longrightarrow H_2O - CO_2 - CO$ findet bekanntlich nach H. Fay[1]) unter gewissen Bedingungen ein Nebenprozeß statt, in dem das 6wertige Uran zum 4wertigen reduziert wird. Diesen hat P. F. Büchi[2]) einer volumetrischen Bestimmung des Urans zugrunde gelegt, um die Quantenausbeute des Aktinometers korrigieren zu können. E. C. Pitzer, N. E. Gordon und D. A. Wilson[3]) verfolgten nun Beginn und Verlauf beider Reaktionen, um ihre Anteile an dem photochemischen Gesamtvorgang kennen zu lernen. Sie prüften zunächst die verschiedenen bekannten Methoden zur Bestimmung von $U^{\cdots\cdot}$ neben $UO_2^{\cdot\cdot}$ mit folgendem Ergebnis: Die Titration des ersteren mit Kaliumpermanganat in kalter Lösung zeigte keinen scharfen Endpunkt; außerdem war eine Korrektion hinsichtlich der zum Teil oxydierten Oxalsäure unerläßlich. Kaliumpyrochromat, auch mit Diphenylamin als Indikator, war geradezu ungeeignet. Mit anderen Oxydationsmitteln ergaben sich ebenfalls Schwierigkeiten. Titriert man hingegen $UO_2^{\cdot\cdot}$ mit TitanIII-sulfat, so läßt sich zwar $U^{\cdots\cdot}$ als Differenz aus ersterem und dem Gesamt-Urangehalt berechnen, aber der Fehler wird dann, wenn nur kleine Mengen vorliegen, sehr groß, während die Titration selbst relativ genau ist. Schließlich konnte das von J. H. Holladay und Th. R. Cunningham[4]) empfohlene Verfahren zur Trennung von Vanadin und Uran angewendet werden, vorausgesetzt, daß die $UO_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration diejenige der üblichen Aktinometerlösung nicht überschritt. So ließen sich beispielsweise 0,0046 *g* U statt 0,0044 *g* ermitteln. Bei größeren Uranylkonzentrationen ist die von G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright[5]) vorgeschlagene Trennung, die ebenfalls mittels Kupferrons erfolgt, heranzuziehen.

Die Untersuchung ergab das hier nur kurz zu erörternde Resultat, daß überschüssige Oxalsäure die Reduktion von $UO_2^{\cdot\cdot}$ hemmt, weil es in der — wie p_H-Bestimmungen mit der Chinhydronelektrode ergeben haben — extrem starken (vollständig dissoziierten) stabilen Säure $H_2[UO_2(C_2O_4)_2]$ komplex gebunden ist. Das Gleichgewicht mit Uranyloxalat ist erst nach Verbrauch von 60% der freien Oxalsäure zugunsten des ersten soweit verschoben, daß seine Reduktion beginnen kann, die aber, bevor das Verhältnis $UO_2^{\cdot\cdot}:C_2O_4^{\prime\prime} = 1$ nicht erreicht ist, keineswegs lebhaft ist. Die Dissoziationskonstante des Gleichgewichts

$$[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-} \rightleftarrows (UO_2)C_2O_4 + C_2O_4^{2-} \text{ ist}$$

$$\frac{[UO_2(C_2O_4)]\,[C_2O_4^{2-}]}{[UO_2(C_2O_4)_2^{2-}]} \sim 1{,}23 \cdot 10^{-5}.$$

[1]) Americ. Chem. Journ. **18**, 269 (1896). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **111**, 269 (1924); vergl. diese Ztschrft. **93**, 381 (1933). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 67 (1936). — [4]) Trans. Americ. Electr. Soc. **43**, 329 (1923); vergl. diese Ztschrft. **66**, 295 (1925). — [5]) Chemical Analysis of Iron and Steel, S. 80 (1931).

Die volumetrische Bestimmung der Metalle Uran, Molybdän und Vanadin, die sich wie diejenigen des Kupfers, Chroms und Eisen mittels Titan III-sulfats durchführen lassen soll, und ihre Trennung studierte L. E. Kaufman[1]). Als Indikatoren der Titanometrie dienten Methylenblau-Eosin, Safranin, Natriumwolframat. Es muß auf die russische Originalarbeit verwiesen werden.

Rhenium[2]). In einer systematischen Studie über die Verteilung des Rheniums im gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse nach dem System von A. B. Prescott und O. C. Johnson[3]) fand L. C. Hurd[4]) die stärkste Anreicherung bei der Arsensulfidfällung aus stark salzsaurer Lösung, falls jenes 7wertig vorlag. War dies nicht der Fall, so gelangte das seltene Metall vorwiegend in die dritte Gruppe; dies war besonders dann der Fall, wenn die ziemlich beständige komplexe Rheniumchlorwasserstoffsäure $H_2[ReCl_6]$ gebildet wurde. Beim Versetzen mit Ammoniaklösung fällt daher das Dioxydhydrat aus, und wegen dessen leichter Oxydierbarkeit an der Luft findet sich noch ein Teil als Rhenat in der vierten Gruppe wieder.

Von demselben Autor, der die qualitative Analyse des seltenen Metalls nach den bisherigen Erkenntnissen[5]) kritisch behandelt hat, werden noch folgende Erfahrungen über den Rheniumnachweis mitgeteilt. Wegen der Schwerlöslichkeit größerer Mengen Rheniumheptasulfid in gelbem Ammoniumsulfid wird man in diesen Fällen die Oxydation des Niederschlags mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und den anschließenden mikrochemischen Nachweis vorziehen. Hingegen ist wenig Rhenium von viel Molybdän (1:100) mittels Ammoniumpolysulfids nicht zu trennen, da jenes ebenfalls gelöst wird. Auch die bei ähnlichen Konzentrationen beider Elemente bewährte Trennung mit o-Oxychinolin versagt, da das Rhenium vollständig adsorbiert wird. Am besten greift man dann auf die Destillation nach W. Geilmann und F. Weibke[6]) zurück.

In dem Analysengang von A. A. Noyes und W. C. Bray[7]) findet nach C. H. Kao und T. L. Chang[8]) eine Anreicherung des Rheniums vor allem in der Kupfer-Tellur-Gruppe, und zwar im Rhodium-Iridium-Filtrat statt. Da aber bei diesem Verfahren mit Hydrazin-chlorhydrat oder Natriumbisulfit in salzsaurer Lösung gearbeitet wird, also unter Bedingungen, die eine teilweise Reduktion des Rheniums zur 4wertigen Stufe zur Folge haben, kann dieses dem Nachweis entgehen, weil es nicht mehr mit Schwefelwasserstoff fällbar ist. Deshalb ist hier, mindestens bei kleinen Konzentrationen, Vorsicht geboten.

Der Nachweis des Rheniums in Mineralien durch Auffangen des beim Erhitzen im Luftstrom flüchtigen Heptoxyds kann nur dann

---

[1]) Seltene Metalle (russ.) **3**, 38 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2251 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 127, 214 (1932); **105**, 364 (1936). — [3]) Qualitative chemical Analysis (1933), new edition by R. Mc Alpine und Soule. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 11 (1936). — [5]) Es werden 33 Veröffentlichungen genannt. — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 214 (1932). — [7]) A system of qualitative analysis for the rare elements (1927). — [8]) Journ. Chin. Chem. Soc. **2**, 6 (1934).

zuverlässig sein, wenn keine basischen Oxyde zugegen sind, die zur Bildung glühbeständiger Perrhenate führen. In Salz- oder Salpetersäure unlösliche Erze sollen zuvor mit Soda, gegebenenfalls nach Salpeterzusatz geschmolzen werden. Oxydierende Materialien wie Braunstein können unbedenklich mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden; Rheniumverluste sind nicht zu befürchten. — Der spektroskopischen Analyse sollte immer eine Anreicherung des seltenen Metalls vorausgehen, da es im allgemeinen nicht mehr als $2 \cdot 10^{-5}$ der natürlichen Vorkommen ausmacht, und die Deutung wegen der Überlagerung verschiedener Spektren Schwierigkeiten macht.

In der Veröffentlichung von Hurd findet sich ferner eine Besprechung der bekannten Vorproben und Fällungsreaktionen. Erstere sind durch die Rheniumsodaperle von H. Yagoda[1]) erweitert worden. Diese kann man mit wasserfreiem Natriumcarbonat sowohl in der Reduktions- als auch der Oxydationsflamme eines Bunsenbrenners oder vor dem Lötrohr erhalten. Sie ist in beiden Fällen nach dem Erlöschen der Glut ungefähr 1 min lang schwarz, um dann bei größeren Rheniumgehalten in ein erst im Verlauf von etwa 10 min in Weiß abklingendes Gelb überzugehen. Beim erneuten Glühen der farblos gewordenen Perle ist derselbe Ablauf der Erscheinungen zu beobachten. Es wird angenommen, daß in der gelben Form Natriummesoperrhenat Na_3ReO_5 vorliegt. — Beträgt der Rheniumgehalt weniger als $\sim 3\%$, so ist bis zu $\sim 0{,}2\%$ herab nur das allmähliche Verblassen der gelben Perle zu sehen, das bei der Mindestkonzentration schon nach $\sim$ 15 Sek. beendet ist. — Von anderen Metallen stört nur Chrom, dessen gelbe Perle im Gegensatz zu der des Rheniums beständig ist. Mangan kann bis zu 50% enthalten sein, vorausgesetzt, daß die Schmelze in der Reduktionszone vollzogen wird. Molybdän und Wolfram beeinträchtigen die Probe nicht. — Ihre Empfindlichkeit ist mit derjenigen der Manganatschmelze zwar nicht vergleichbar; sie kann aber in manchen Fällen zur Identifizierung von Rhenium doch ihre Dienste tun.

Außer den mikrochemischen Nachweisen war bisher nur die empfindliche Farbreaktion mit Kaliumrhodanid bekannt, die von Ida und W. Noddack[2]) entdeckt worden ist, und die W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke[3]) zur colorimetrischen Bestimmung des Rheniums herangezogen haben. In Gegenwart von Molybdän ist diese Probe durch fraktioniertes Ausäthern nur durchführbar, wenn eine andere Reaktion auf Rhenium angeschlossen wird. Die Entfernung des Molybdäns gelingt aber nach L. C. Hurd[4]) mittels Äthylxanthats, das im Gegensatz zu Rhenium eine chloroformlösliche violette Verbindung gibt, die bei bescheidenen Ansprüchen sogar einer quantitativen Trennung beider Metalle zugrunde gelegt werden kann. Diese Reaktion stören Kupfer und Eisen sowie reduzierende und oxydierende Agenzien; hohe Salzkonzentrationen — vermutlich von Alkalien — beeinträchtigen die Genauigkeit.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 133 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 214 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 364 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 11 (1936).

Der weitere Anwendbarkeitsbereich der Rhodanidprobe ist noch nicht genügend erforscht, daher ist auch kein Vergleich hinsichtlich der Leistungsfähigkeit mit den im folgenden zu behandelnden Reaktionen von B. Tougarinoff[1]) möglich. Dieser Autor empfiehlt den Nachweis des Rheniums mittels Kalium-hexacyano-ferroats (1.) oder Dimethylglyoxims (2.) nach vorheriger Reduktion mit ZinnII-chlorid in stark salzsaurer Lösung.

1. Durch Versetzen von 1 *ccm* Perrhenatlösung mit einigen Tropfen einer 5%igen Lösung von Kaliumferrocyanid und 2—3 *ccm* einer 25%igen Lösung von krystallisiertem Stannochlorid ($SnCl_2 . 2 H_2O$) in konz. Salzsäure entsteht je nach der Rheniumkonzentration eine hell- bis rotbraune Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Purpur umschlägt. So lassen sich 0,002 *mg* Rhenium je *ccm* erkennen. Etwa auftretende Niederschläge, z. B. von elementaren Quecksilber oder Arsen, läßt man absitzen oder filtriert. Die Reaktion wird gestört durch viel Nitrat, ferner durch Vanadium, Niob, Chrom, Wolfram, Nickel und Kobalt. In diesen Fällen ist das Rhenium — indem durch die 190° heiße Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure ein Luftstrom geleitet wird — als Re_2O_7 in eine mit dem Reagenziengemisch beschickte Vorlage zu destillieren. So konnte bei einer Versuchsdauer von 20 min allerdings nur dann ein positives Ergebnis erzielt werden, wenn der zu prüfende Stoff wenigstens 2 *mg* Re enthielt. Bessere Resultate sollten möglich sein, wenn die Destillation, die nach W. Geilmann quantitativ durchführbar ist, aus salzsaurer Lösung erfolgt.

2. 1 *ccm* der Perrhenatlösung wird mit einigen Tropfen gesättigter alkoholischer Dimethylglyoximlösung und 2—5 *ccm* der obigen ZinnII-chloridlösung versetzt. Je nach der Rheniumkonzentration treten gelbe bis rote Färbungen auf, die gegebenenfalls erst nach vorheriger Filtration sichtbar werden. Liegen geringe Rheniumgehalte vor, so schlägt die Farbe beim Erwärmen in Grün um, falls nicht zu viel Dimethylglyoxim zugegen ist, während konzentriertere Lösungen nur eine schwache grüne Fluorescenz annehmen. Empfindlichkeit ebenfalls 0,002 *mg* je *ccm*. — Die Reaktionsstörungen sind dieselben wie bei Verfahren 1.

Der Vorteil dieser einander gleichwertigen Methoden gegenüber den mikrochemischen Reaktionen ist in der Nachweisbarkeit des Rheniums in Gegenwart einer ganzen Reihe anderer Elemente zu sehen.

Die quantitative Colorimetrie des Rheniums mittels Kaliumrhodanids und ZinnII-chlorids in salzsaurer Lösung, die von W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke[2]) ausgearbeitet worden ist, haben L. C. Hurd und B. J. Babler[3]) erneut untersucht. Sie prüften die schon bekannten Einflüsse der Konzentrationen der Reagenzien und des zu bestimmenden Metalls auf die Farbtiefe und maßen deren Veränderung in Abhängigkeit von der Zeit. Ohne auf die einzelnen — graphisch wiedergegebenen — Befunde einzugehen, sei lediglich das aus

[1]) Bull. soc. chim. Belg. **43**, 111 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 364 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 112 (1936).

diesen abgeleitete analytisch wichtigste Ergebnis mitgeteilt. Es ist zu empfehlen, folgende Konzentrationen innezuhalten, falls Rheniummengen von höchstens 0,5 *mg* vorliegen: 2,0% HCl, 0,4% KSCN, 0,2% $SnCl_2$. Die Extraktion mit Äther soll frühestens 7 min nach der vollzogenen Mischung unter mäßigem Schütteln erfolgen. — Beständige Standardlösungen des farbigen Prinzips $ReO(SCN)_4$ in Äther, Cyclohexanol oder Butylacetat ließen sich nicht herstellen. E. Einecke.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Säuren. I. Lange[1]) beschäftigt sich mit der Bestimmung eines Gemisches von Formaldehyd und Ameisensäure bei Gegenwart von Jodsäure. Da letztere die Titration von überschüssigem Permanganat mittels Oxalsäure in saurer Lösung verfälscht, muß ein indirekter Weg gewählt werden, der darin besteht, daß man das bei der manganometrischen Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäure zugesetzte überschüssige Permanganat mittels Mangansulfats in ein Gemisch von nicht näher definierten Superoxyden überführt, die abfiltriert und ausgewaschen und mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Schwefelsäure behandelt werden. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert; aus dem Thiosulfatverbrauch wird die äquivalente Menge Permanganat berechnet. Der Zusatz von 0,05 *g* Mangansulfat entspricht 10 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Des weiteren werden genauere Angaben gemacht über die Ausführung einer Analyse. Für Formaldehyd finden sich folgende Angaben, die allgemein angewendet werden können: In einen Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt gibt man nacheinander ungefähr 1 *mg* Formaldehyd, 20 *ccm* 0,02 n-Permanganatlösung und 0,7 *ccm* Sodalösung (143 *g* wasserfreie Soda auf 1 *l*), versieht den Kolben mit einem Rückflußkühler und erhitzt das ganze auf dem siedenden Wasserbad 15 min lang. Nun fügt man 2 *ccm* einer 1%igen Mangansulfatlösung zu. Der gebildete Niederschlag wird abdekantiert und schließlich auf dem Filter gründlich ausgewaschen. Auch der Erlenmeyerkolben wird ausgespült. Nun bringt man den Niederschlag wieder in den Erlenmeyerkolben zurück, gibt 3 *ccm* 20%ige Kaliumjodidlösung und 1 *ccm* 20%ige Schwefelsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n-Thiosulfatlösung. Mit dieser Methode erhält man bei Anwesenheit von Jodat ähnliche Resultate wie ohne Jodsäure. Zur Bestimmung des Formaldehyds allein wird das Verfahren von J. Bougault und R. Gros[2]) angewendet, das bei Beobachtung bestimmter Gesichtspunkte gute Resultate liefert. An Reagenzien werden gebraucht: Neßlers Reagens: 13,55 *g* Quecksilberchlorid, 36 *g* Kaliumjodid auf

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **16**, 300, 385 (1934). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **26**, 5, 41 (1922); vergl. diese Ztschrft. **71**, 204 (1927).

500 *ccm* dest. Wasser. Verdünnte Salzsäure (1:3), Natronlauge (30 *g* NaOH auf 100 *ccm* Wasser), 0,1 n-Jodlösung und 0,1 n-Thiosulfatlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 0,0015 *g* Formaldehyd. Ameisensäure wirkt dabei nicht ein, wie erneut festgestellt wurde. Bei Gegenwart von Jodat muß der Quecksilberniederschlag abfiltriert werden und das ausgeschiedene Quecksilber kann mit einem Überschuß an Jod titriert werden. Das Verfahren gibt bei sorgfältiger Ausführung sehr gute Resultate.

Zusammengefaßt kann folgendes gesagt werden:

1. Formaldehyd + Ameisensäure kann man manganometrisch bei Gegenwart von Jodat nur dann bestimmen, wenn das überschüssige Permanganat durch Mangansulfat abgeschieden wird.

2. Der Formaldehyd allein kann bei Gegenwart von Jodat nach der Methode von Bougault und Gros in der angegebenen Modifikation bestimmt werden.

3. Die Ameisensäure ergibt sich aus der Differenz.

G. F. Nadeau und L. E. Branchen[1]) beschreiben die quantitative Titration von Aminosäure in Eisessiglösung. Es wurden nur Lösungen in Eisessig angewendet. Der Eisessig enthielt keinerlei flüchtige Bestandteile und weniger als 0,1% Wasser. Die Aminosäuren wurden nicht weiter gereinigt. Die 0,1 n-Perchlorsäure wurde aus der 72%igen wäßrigen Lösung hergestellt. Eine 0,1 n-Lösung von Guanidinacetat diente als Standardbase.

Potentiometrische Titration. Für die potentiometrische Titration wurde das von J. B. Conant und T. H. Werner[2]) beschriebene Gefäß verwendet. 0,1—0,2 *g* der Aminosäure löst man in ungefähr 30 *ccm* Eisessig, fügt Chloranil und Tetrahydrochloranil hinzu und titriert in der üblichen Weise. Der Endpunkt wurde durch Feststellung von $\Delta E/\Delta V$ gegen V bestimmt.

Colorimetrische Titration. Als Indikatoren dienten Krystallviolett, α-Naphtholbenzein und Benzoylauramin.

Umschlagspunkte:

Krystallviolett . .	Grün (sauer)	nach Blau (alkalisch);
Naphtholbenzein . .	Grün	nach Gelb;
Benzoylauramin . .	Gelblich	nach Blaugrün.

Man löst 0,1—0,2 *g* Aminosäure in ungefähr 30 *ccm* Eisessig, gibt einige Tropfen Indikator zu und titriert in der üblichen Weise mit 0,1 n-Perchlorsäure-Lösung. Als Indikator wurde Krystallviolett verwendet.

Eine beigefügte Tabelle zeigt sehr gute Übereinstimmung der potentiometrischen Bestimmungen mit den colorimetrisch erhaltenen Werten verschiedener Aminosäuren. Bei in Eisessig unlöslichen Aminosäuren wurde ein Überschuß von 0,1 n-Perchlorsäure-Lösung angewendet und mit Guanidinacetat zurücktitriert.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1363 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4436 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 278 (1932).

D. G. Kerr[1]) berichtet über eine Methode zur Analyse von Gemischen von Schaeffer- und F-Säure. Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur des Phenol-Wasser-Gemisches durch diese Säuren.

Es ist bekannt, daß sowohl die Schaeffer- als auch die F-Säure die kritische Lösungstemperatur für Phenol in Wasser herabsetzt. Dieser Umstand wurde für analytische Zwecke verwertet.

a) Zunächst wurde der Einfluß der beiden Säuren auf die Lösungstemperatur von Phenol und Wasser festgestellt, wenn letztere im Verhältnis ihrer kritischen Zusammensetzung anwesend sind.

b) Ferner wurde der Einfluß von Phenol und Wasser bei einer konstant gehaltenen Gesamtmenge der beiden Säuren auf die verschiedenen Lösungstemperaturen der verschiedenen Säuremischungen bestimmt. Die beiden Säuren wurden mittels gasförmiger Salzsäure gereinigt. Das Phenol wurde destilliert und seine kritische Lösungstemperatur in reinem Wasser in Übereinstimmung mit A. E. Hill und W. M. Malisoff[2]) zu 65,85° gefunden.

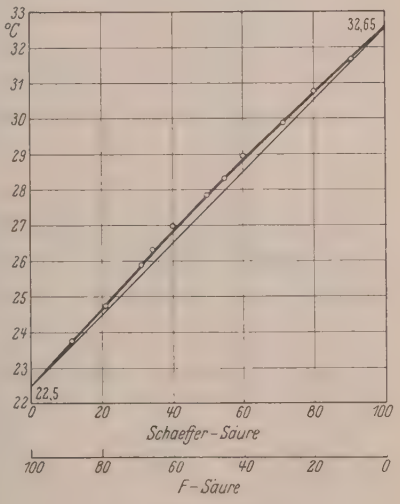


Abb. 20.

Zu den Versuchen wurde ein Reagensglas verwendet, das in einem weiteren Glas steckte. Das Thermometer erlaubte 0,1° abzulesen.

Zur Anwendung gelangte das auch von Hill und Malisoff angegebene kritische Lösungsgemisch mit 34,0% Phenol in Wasser, und zwar wurden im allgemeinen 2,575 *g* Phenol und 5 *ccm* Wasser angewendet. Es wurde die Temperatur beobachtet, bei welcher der Inhalt des Reagensglases undurchsichtig wurde. Auf diese Weise wurden bei beiden Säuren für steigende Mengen diese Trübungspunkte festgestellt und kurvenmäßig aufgetragen. Mit steigender Säurekonzentration nimmt auch die Differenz zwischen den von beiden Säuren angegebenen Temperaturen zu. So beträgt beispielsweise bei einer Konzentration von 0,119 *g* Mol. Säure für 1000 *g* des Phenol-Wasser-Gemisches diese Differenz 10,15°. Diese Konzentration wurde nun auch für die weiteren Untersuchungen gewählt; dabei wurden die Mengen innerhalb dieser Konzentration zwischen 0 und 100% variiert. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengefaßt; sie sind in Abb. 20 auch graphisch dargestellt.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **52**, 336 T (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 918 (1926).

Zusammensetzung.

% Schaeffer-Säure	% F-Säure	Beobachtete Lösungs-Temperatur °C
0,0	100,0	22,50
10,7	89,3	23,65
20,0	80,0	24,60
30,0	70,0	25,70
40,0	60,0	26,85
50,0	50,0	27,85
60,0	40,0	28,90
70,0	30,0	29,80
80,0	20,0	30,75
90,0	10,0	31,60
95,1	4,9	32,10
100,0	0,0	32,60

Von beiden Säuren wurden je 4,046 *g* zu 100 *ccm* gelöst. Zu 5 *ccm* einer Mischung mit verschiedenen Gehalten an beiden Säuren wurden 2,575 *g* Phenol hinzugefügt. Diese Versuchslösung enthielt nun 34,0% Phenol und eine unveränderliche Gesamtsäuremenge von 0,2023 *g*, entsprechend 0,119 *g* Mol. auf 1000 *g* Phenol-Wassergemisch.

Die folgenden Analysenwerte zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

Beobachtete Lösungs-Temperatur °	Gefunden		Vorhanden	
	Schaeffer-Säure %	F-Säure %	Schaeffer-Säure %	F-Säure %
26,15	34,0	66,0	33,3	66,7
28,30	54,0	46,0	54,7	45,3
26,90	41,0	59,0	41,9	58,1
27,00	42,0	58,0		

S. I. Schodzew[1]) berichtet über die Methodik der Bromzahlbestimmung für saure Produkte.

Bei der Bromzahlbestimmung von Ölsäure nach P. C. Mc Ilhiney[2]) und nach E. M. Johansen[3]) wurde die Zahl 54,8 statt 56,6 erhalten bei einer hohen Substitutionszahl (7,2). Völlig versagt hat die Methode bei Zimtsäure. Die Methode ist also nur für neutrale Produkte anwendbar. In folgender Modifikation läßt sich die Methode auch auf saure Verbindungen anwenden: Die Einwage wird in 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 605 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2568 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 1084 (1899). — [3]) Ind. Eng. Chem. **14**, 288 (1922).

gelöst, mit überschüssiger 0,2 n-Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt und nach Verschluß 10 min am diffusen Licht stehen gelassen. Sodann erfolgt Zugabe von 10—15 *ccm* Wasser durch einen im Glasstöpsel angebrachten Trichter, hierauf wird $^1/_2$%ige wäßrige Phenollösung unter Schütteln zugegeben. Nach Entfärben der Tetrachlorkohlenstofflösung wird weiter methylorangehaltige Phenollösung zugegegeben bis zur nach Schütteln bleibenden Rosafärbung. Man setzt nun 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und so viel Chlorwasser hinzu, bis die Farbe des Broms in die gelbe Farbe des Chlorbroms übergeht, und hierauf noch 15—20 *ccm* Chlorwasser: nun gibt man 10 *ccm* n-Kaliumcyanidlösung zu, schüttelt durch, bläst Luft durch den Kolben und läßt verschlossen 5 min stehen. Hierauf setzt man 2 *g* Kaliumjodid zu, läßt den Kolben im Dunkeln stehen und titriert nach 20 min mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung: $BrCN + 2\,J' = J_2 + Br' + CN'$.

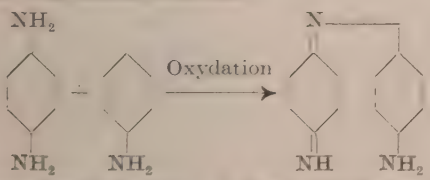
Prinzip der Methode: Bei sauren ungesättigten Verbindungen erfolgt mit Brom Addition und Substitution. Es erwies sich als zweckmäßig, die Substitution durch Zusatz von Phenol bis zu Ende durchzuführen entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5 . OH + 3\,Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr.$$

Durch Bestimmung des gesamten Bromid-Ions, Multiplikation mit 2 und Abziehen von der verwendeten Menge Brom erhält man die für die Addition verbrauchte Menge Brom. O. Frhr. v. Lupin.

Einen einfachen und empfindlichen Nachweis für p-Phenylendiamin gibt O. Heim[1]) an.

Zum Nachweis von p-Phenylendiamin in schwarzen Pelzfarben bedient man sich des Indamins, das bei der Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin und Anilin entsteht.



Die zu untersuchende Probe — z. B. ein Stückchen Pelz — wird mit wenig 3%iger Essigsäure von 45° befeuchtet und die Flüssigkeit in ein Porzellanschälchen ausgedrückt. Nun fügt man 1 Tropfen einer wäßrigen Anilinlösung (1 Tropfen Anilin in 50 *ccm* Wasser) hinzu, mischt und gibt einige Krystalle Kaliumpersulfat zu. Das Auftreten einer blaugrünen Farbe innerhalb von 5 Sekunden zeigt die Anwesenheit von p-Phenylendiamin oder seiner Derivate an.

Die Empfindlichkeit der Probe ist groß. 0,05 *ccm* einer 0,00001%igen Lösung, entsprechend 0,5 γ Phenylendiamin, geben noch eine deutliche Färbung. O. Frhr. v. Lupin.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 146 (1935).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Bier, Bierroh- und Zwischenerzeugnissen. Eine Vereinfachung und Beschleunigung der Wasser- und Eiweißbestimmung in Braugersten haben K. G. Schulz und G. Kunisch[1]) durchgeführt. Sie schließen zur Eiweißbestimmung die Substanz mit dem Reaktionsgemisch von F. M. Wieninger in Gegenwart von Selen auf; durch Verbesserung der Apparatur wird eine Abkürzung erzielt. Die Wasserbestimmung wird dadurch beschleunigt, daß man nur 55 min, dann aber auf 120° erhitzt.

H. Siegfried[2]) hat verschiedene Arbeitsmethoden zur Bestimmung des Gerstenextraktes miteinander verglichen, und zwar die Methoden von Graf, Pawlowski, E. F. Rothenbach und F. Schultze sowie von H. Lüers und P. von Miller. Letztere wird in etwas abgeänderter Form von dem Verfasser als Standardmethode empfohlen.

R. Otto[3]) empfiehlt bei der von Lüers-Miller vorgeschlagenen Gerstenextraktbestimmung an Stelle von „Superclasta" das von Kalle u. Co. in den Handel gebrachte Enzympräparat „Biolase (N extra in Pulver)" zu verwenden.

Um die Farbbestimmung auch bei Bierwürzen mit verschieden starker Opalescenz durchführen zu können, empfiehlt A. Götz[4]) einen zweiteiligen Coloriskopkasten, in dem den Brandschen Farbflaschen besondere Opalisatoren vorgeschaltet werden. Als Opalisatoren werden Flaschen verwendet, die mit einer opalescierenden Flüssigkeit verschiedener Stärke gefüllt sind.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Extraktes von Gerste, Mais und Reis schlägt S. Rosier[5]) vor. An Stelle der Verwendung eines flüssigen Auszuges von Diastase, der mit Chloroform und Aceton konserviert wird, wie es K. Windisch und P. Kolbach[6]) empfohlen haben, bedient sich der Verfasser der trockenen Diastase (2 *g*) von Merck.

Mit dem Eiweißgehalt und der diastatischen Kraft in Gerstengrünmalzen haben sich B. Lampe und R. Deplanque[7]) befaßt. Die Verfasser prüften den Einfluß eines Zusatzes 1. von Kochsalz, 2. von Wittepepton und 3. von Wittepepton und Kochsalz auf die Löslichkeitsverhältnisse bei der Grünmalzanalyse. Es konnte dabei gezeigt

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **52**, 289, 325 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 213 (1936). — [2]) Schweiz. Brauerei-Rdsch. **46**, 161 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 213 (1936). — [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **52**, 191 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 213 (1936). — [4]) Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **58**, 65 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 213 (1936). — [5]) Petit Journ. Brasseur **43**, 255 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3355 (1935). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 444 (1935). — [7]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 188 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3849 (1935).

werden, daß bei 2%igen Grünmalzauszügen die Löslichkeit der Amylase erheblich durch den Eiweißgehalt der vermälzten Gersten beeinflußt wird. Kochsalz allein steigert die Löslichkeit deutlich. Der mit 1,5% Kochsalz bei 10%igem Malzauszug erhaltene Wert für die diastatische Kraft ist deshalb als ein Ausdruck für die im Malz tatsächlich vorhandene Gesamtamylase anzusehen. Auf Grund dieser Befunde geben die gleichen Verfasser[1]) eine neue Vorschrift für die Bestimmung der Gesamtdiastase im Grünmalz.

Über die Malzprüfung durch die Schwimmprobe hat F. Eckhardt[2]) berichtet. Der Verfasser stellte fest, daß für den Ausfall der Schwimmprobe die verwendete Gerste und die Art des Mälzens, Darrens, Putzens und Lagerns ausschlaggebend sind. Er empfiehlt deshalb zur Vervollständigung der Probe, die Malzkörner, deren Blattkeimbett zur Keimlängebestimmung freigelegt wurde, durch ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (D 1,1) in Sinker und Nichtsinker zu teilen. Anschließend wird dann die Schnittprobe durchgeführt. Bei Farbmalzen wird die Bestimmung mit gesättigter Sole (D 1,2) durchgeführt.

Zur Feuchtigkeitsbestimmung von Gerstenmalz bemerken D. A. Coleman und S. R. Snider[3]), daß die dielektrische Methode für diesen Zweck am wenigsten geeignet ist, während die Bestimmung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei 10 *mm* Hg den tatsächlichen Feuchtigkeitsgehalt wiedergibt, ohne daß Karamelisierung oder Krystallwasserentzug eintritt.

Mit der Bitterkeit des Bieres und der Bitterkraft des Hopfens befaßt sich eine Arbeit von J. De Clerck[4]). Hervorzuheben ist eine Zusammenfassung der Hopfenanalyse: Zunächst werden 50 *g* Hopfen in der Fleischmaschine in kleinen Anteilen gemahlen. 20 *g* davon werden mit 200 *ccm* Methylalkohol 10 min kräftig geschüttelt; 125 *ccm* des Filtrates werden in einer Dekantierschale (500 *ccm*) mit 250 *ccm* 1%iger Natriumchloridlösung und 100 *ccm* Hexan kräftig gemischt. Man läßt dann die Schichten sich trennen, gießt Salzwasser- und Alkoholschicht in eine Schale und filtriert die Hexanschicht in einen Kolben. Dann gibt man die Salz-Alkoholschicht zurück in die Schale und extrahiert nochmals mit 100 *ccm* Hexan und wiederholt das Ausziehen im ganzen 4mal. Die vereinigten Hexanauszüge werden in dem Kolben gesammelt und nach dem Auswaschen des Filters mit Hexan zur Marke aufgefüllt. Aus 50 *ccm* der Hexanlösung destilliert man das Lösungsmittel ab und trocknet dann $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 105° und wägt den Extrakt. Die erhaltenen Gramme, multipliziert mit 80,8, geben die Prozente Hopfenharze an. Zur Bestimmung des Humulons wird zunächst ein Vorversuch ausgeführt: Der Rückstand von 50 *ccm* Hexanextrakt wird in 25 *ccm* Methanol gelöst. In

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 195 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3849 (1935). [2]) Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **58**, 61, 66, 69 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3592 (1935). — [3]) Cereal Chemistry **12**, 621 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3231 (1936). — [4]) Bull. Ass. anciens Étudiants École supér. Brasserie Univ. Louvain **35**, 127 (1935).

6 Reagensröhren gibt man je 4 *ccm* Lösung, dann setzt man steigende Mengen einer 1%igen Lösung von Bleiacetat in Methylalkohol zu (1,0 *ccm*, 1,1 *ccm*, 1,2 *ccm*, 1,5 *ccm*), erwärmt die Röhren 5 min im Wasserbad bei 65—70° und filtriert. Von jedem Filtrat gibt man einen Tropfen auf eine Porzellanplatte und dazu je einen Tropfen einer 5%igen Natriumsulfidlösung. Der Versuch, der eben noch eine Braunfärbung erkennen läßt, gibt die Bleimenge an, die man im Hauptversuch zusetzen muß. Für den Hauptversuch entfernt man aus 3mal 100 *ccm* Hexanextrakt in drei Kolben das Hexan. Jeden der drei Rückstände löst man sofort in 25—30 *ccm* Methanol. Angenommen der Vorversuch hätte 1,2 *ccm* Bleilösung ergeben, so verwendet man für die drei Anteile 1,1; 1,2 und 1,3 *ccm* Bleilösung, multipliziert mit dem Verdünnungsfaktor 12,5, zur Fällung. Die weitere Behandlung geschieht wie oben beschrieben. Man filtriert dann durch einen Glasfiltertiegel ab, wäscht mit Methanol, trocknet 1 Stde. bei 105° und wägt. Der maximale Wert der drei Bestimmungen, multipliziert mit 25,45, gibt den Humulongehalt des Hopfens in Prozenten an. Die „antiseptische Kraft" berechnet man nach der Formel:

$$(\alpha + \beta/_3) \cdot 100,$$

die Bitterkraft nach der Formel

$$\alpha + \beta/_9.$$

In den Formeln bedeutet α den oben gefundenen Wert für Humulon, β erhält man durch Subtraktion des Humulonwertes von dem Gehalt an Hopfenharzen. In einer weiteren Arbeit vergleichen F. Tombeur und J. De Clerck[1]) belgische und andere Hopfen. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß die Hopfenanalyse wohl ein Mittel zu der Bewertung des Hopfens liefert, daß dagegen die Analyse nur annähernd Aufschluß gibt über die Bitterkeit der daraus bereiteten Biere.

Über den Saccharin- und Dulcinnachweis in Bier berichtet Olli Ant-Wuorinen[2]). 0,5 *l* Bier werden mit 2 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert und genau 3 min mit 2 *g* Knochenkohle gekocht. Man saugt dann die Knochenkohle ab und trocknet sie 4 Stdn. bei etwa 90°. Die pulverisierte, trockene Kohle wird hierauf 6 Stdn. in einem Soxhlet-Twisselmann-Apparat mit Alkohol von 94 Gew.-% extrahiert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der Extraktionsrückstand in 20—30 *ccm* heißem Wasser gelöst. Durch Zusatz von einem kleinen Überschuß Bleiessig fällt man die färbenden Extraktstoffe und entfernt danach sofort den Bleiüberschuß durch Natriumsulfatlösung. Nach Filtration wird das Filtrat alkalisch gemacht und anschließend 4mal mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Dulcin in den Äther geht. Nach 3maligem Waschen mit Wasser wird der Ätherextrakt verdunstet und der Rückstand einer Geschmacksprobe unterworfen. Die vom Äther befreite wäßrige Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert. Man prüft zunächst mit Eisenchlorid auf Salicylsäure, das als Konservierungsmittel vorliegen kann. Ist diese Säure vorhanden, so muß sie durch Permanganat entfernt werden. Der Permanganatüberschuß wird durch Oxalsäure beseitigt.

[1]) Bull. Ass. anciens Étudiants École supér. Brasserie Univ. Louvain **35**, 125 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 389 (1935).

Dann schüttelt man die Lösung mit Äther 5mal aus, trocknet die Ätherextrakte mit Natriumsulfat und verdunstet den Äther. Der Rückstand besteht aus Saccharin. Chemisch läßt sich das Dulcin dadurch nachweisen, daß man die Dulcinlösung mit 2—3 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung eindampft, wobei Lösung und Rückstand eine violette Farbe zeigen. Zum chemischen Nachweis des Saccharins stellt man eine Kalischmelze her, deren wäßrige Auflösung bei Gegenwart von Saccharin die Salicylsäurereaktion gibt.

F. M. Wieninger[1]) beschreibt eine Methode zum Nachweis geringer Stärkemengen in Bier bei mangelhafter Verzuckerung. Das Verfahren gestattet noch den Nachweis von 2 *mg* Stärke in 100 *ccm* dunklem Bier.

R. Strohecker.

Untersuchung von Honig und Kunsthonig. K. Täufel, M. de Mingo und H. Thaler[2]) haben sich mit der Ermittlung des Wirkungswertes der Honigdiastase befaßt. Sie haben eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, unter Heranziehung der Bestimmung des Glucosegehaltes eines Honigs vor und nach einer fermentativ durchgeführten Hydrolyse den Diastasegehalt sicher und schnell festzulegen. Die Arbeitsvorschrift, die hinsichtlich verschiedener Faktoren wie Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Temperatur, Neutralsalzeffekt usw. weiter ausgebaut und nachgeprüft werden soll, ist folgende: 1 *ccm* einer Honiglösung (5 *g* in 25 *ccm*) wird im Sendtnerkolben mit 10 *ccm* Wasser verdünnt, mit 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 30 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt. Nach 15 min langem Stehen in verschlossenem Kolben fügt man 30 *ccm* 20%ige Schwefelsäure zu und titriert den in Freiheit gesetzten Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Durch Multiplikation des Verbrauchs an 0,1 n-Jodlösung mit 9,0 erhält man die in 1 *ccm* der Honiglösung enthaltene Glucosemenge. In einem zweiten Versuch setzt man zu 1 *ccm* der 20%igen Honiglösung 13 *ccm* einer 1%igen Stärkelösung hinzu, bei diastasereichen Honigen entsprechend mehr. Das Reaktionsgemisch wird im Wasserbad 1 Stde. auf 40° gehalten. Dann kühlt man ab und bestimmt in 5 *ccm* in der oben beschriebenen Weise den Glucosegehalt. Der auf 1 *g* berechnete Glucosewert, vermindert um den anfänglichen Glucosegehalt, gibt die Menge Glucose in *mg* an, die durch den diastatischen Abbau der Stärke gebildet worden ist. Bei in- und ausländischen Honigen werden Glucosedifferenzen von 11,9 bis 109,9 beobachtet. Ein deutscher Honig hatte 65,0 *g*. Zwischen den Diastasezahlen nach F. Gothe[3]) und den Glucosedifferenzen der Verfasser besteht ein weitgehender Parallelismus. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zur Überwachung des Verkehrs mit Honig und Kunsthonig empfiehlt G. Büttner[4]) vorzuschreiben, daß dem Kunsthonig 30 oder 50 *mg*-% Schwefelsäure (auch neutralisiert) als Erkennungsmittel zugesetzt werden müssen. Dieser Zusatz hat gegenüber dem vorhandenen

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **52**, 327 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 667 (1936). [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 190 (1936). [3]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 229 (1935). [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 475 (1935).

Oxymethylfurfurol den Vorzug, leicht dosierbar und bestimmbar zu sein. Außerdem fällt die der Farbreaktion anhaftende Unsicherheit weg. In einer Nachschrift teilt der Verfasser mit, daß er im Gegensatz zu den bisherigen Befunden, nach denen Naturhonige frei von Sulfaten sind oder höchstens Spuren enthalten, bei zwei deutschen Honigen (Tannen- und Blatthonigen) Schwefelsäuregehalt von 20,4 *mg*-%, bezw. 44,9 *mg*-% festgestellt habe. Die Honige stammten aus Industriegegenden, deren Pflanzenwelt durch schwefelhaltige Rauchgase gefährdet ist.

Die Bedeutung der Reaktion von J. Fiehe für die Honiganalyse behandelt Moreaux[1]). Bei echten Honigen konnte der Verfasser nie eine positive Fiehereaktion feststellen, nur wenn Naturhonig $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. im Autoklaven auf 110—115° erhitzt wurde, fiel die Fiehereaktion positiv aus. Erhitzen im Wasserbad auf 60—65° läßt die Fiehereaktion nicht erscheinen. Kunsthonige lieferten dagegen stets positive Reaktionen. R. Strohecker.

Untersuchung von Käse. Mit dem Nachweis von Konservierungsmitteln in Schmelzkäse haben sich G. Schwarz, Ottmar Fischer und O. Kahlert[2]) befaßt. Zur Identifizierung ziehen sie die mikroskopische Beobachtung der Krystallbildung im Sublimat, die Mikrobestimmung des Schmelzpunktes und spezifische Farbreaktionen heran. In 22 von 135 Schmelzkäseproben war Benzoesäure vorhanden.

Ch. Brioux und E. Jonis[3]) haben den Einfluß des Reifungsgrades der Käse auf die Höhe des Fettgehaltes untersucht. Ihrer Untersuchung liegen 2 Camembertkäse zugrunde. Es wurden drei Stadien untersucht: Die erste Untersuchung erstreckt sich auf den Käse beim Verlassen der Käserei, die zweite Untersuchung fand 3 Wochen und die dritte Untersuchung 2 Monate später statt. Zwischen dem ersten und zweiten Stadium zeigen sich im Fettgehalt i. d. Trockenmasse keine großen Differenzen. Zwischen zweitem und drittem Stadium tritt eine deutliche Erhöhung des Fettgehaltes in der Trockenmasse (um 3,31%) ein, die auf die tiefgreifenden Veränderungen der Stickstoffsubstanz zurückzuführen sind. Die Stickstoffsubstanz geht infolge des Eiweißabbaus in lösliche und flüchtige Verbindungen über. Der lösliche Stickstoff stieg von 8,64% beim ersten Stadium auf 38,90% beim dritten Stadium. Der Ammoniakgehalt war nach 2 Monaten auf 0,85% gestiegen. Die Veränderungen der stickstoffhaltigen Substanz allein erklären jedoch noch nicht den Fettanstieg. Offenbar entstehen noch andere flüchtige Verbindungen, die bei der Trockensubstanzbestimmung die Werte zu niedrig erscheinen lassen. Die Verfasser fanden weiter, daß die Art der Trockensubstanzbestimmung, bezw. die Trockentemperatur, sich erst im gereiften Käse bemerkbar macht. R. Strohecker.

Untersuchung von Essig. W. Ruziczka[4]) bemerkt zur analytischen Beurteilung von Speiseessig, daß die Jodzahl geeignet ist, Essig zu charakterisieren; allerdings konnte gezeigt werden, daß unter

[1]) Ann. falsific. **29**, 22 (1936). — [2]) Milchw. Forsch. **17**, 170 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 464 (1936). — [3]) Ann. falsific. **28**, 535 (1935). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 48 (1936).

den üblichen Bedingungen die Jodzahlwerte nicht als reine Jodzahlen angesehen werden können, da unter diesen Bedingungen bereits teilweise Oxydation eintritt. Bei der Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs von Essig beobachtete der Verfasser, daß da, wo ein deutlicher Permanganatverbrauch gefunden wird, nach dem Aufkochen der austitrierten Lösung ein erneuter Permanganatverbrauch beobachtet wurde. Vermutlich ist diese Erscheinung auf eine Oxydation der Essigsäure zurückzuführen, die durch primäre Oxydationsprodukte katalysiert wird. Weitere Untersuchungen über die Heranziehung der jodometrischen Säuremessung zeigten, daß die Essiganalyse kein sehr dankbares Verwendungsgebiet für den „jodometrischen Säuretest" ist.

Mit der Bestimmung von Buttersäure in den Essigsäuren des Handels hat sich L. Klinc[1]) befaßt. Die beschriebene Methode beruht darauf, daß Buttersäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Aceton oxydiert und das Aceton mittels einer alkalischen Quecksilberlösung (Scott-Wilson-Reagens) charakterisiert wird. Man stellt zunächst einen Blindversuch an: In einen langhalsigen Rundkolben gibt man einige *ccm* Wasser, 3 *ccm* Ferrisulfat-Schwefelsäure

[1,5 *g* $FeNH_4(SO_4) \cdot 12\,H_2O$ + 1 *l* 2 n-Schwefelsäure]

und 5 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach Zusatz von 2 Glasperlen verbindet man mit einem Liebigkühler, der in 5 *ccm* Scott-Wilson-Reagens eintaucht. Das Reagens wird wie folgt bereitet: Zu 10 *g* Quecksilbercyanid in 600 *ccm* Wasser gibt man eine Lösung von 180 *g* NaOH in 600 *ccm* Wasser. In diese Mischung läßt man langsam eine Lösung von 2,9 *g* $AgNO_3$ in 400 *ccm* Wasser einlaufen. Eine auftretende Trübung setzt sich nach einigen Tagen ab. Nach Zusatz der angegebenen Reagensmenge wird destilliert, bis der Rückstand noch 1 *ccm* beträgt. Reine Reagenzien sollen das Reagens nicht verändern. Trübt sich das Scott-Wilson-Reagens, so gibt man das Destillat mit dem Reagens in den Destillationsapparat und wiederholt langsam die Destillation, nachdem man das Versuchsglas mit 5 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd nachgewaschen hat. Die Dämpfe passieren zunächst 30%ige Lauge, die leicht erhitzt wird, und werden dann nach dem Abkühlen in alkalischer Jodlösung aufgefangen (5 *ccm* 0,005 n-Jodlösung + 5 *ccm* 2 n-Natronlauge). Wenn einige *ccm* überdestilliert sind, wird die Destillation unterbrochen. Nach mindestens 15 min wird der Jodüberschuß in der Vorlage zurücktitriert. Zur eigentlichen Bestimmung werden 2 *ccm* Essigsäure auf 50 *ccm* aufgefüllt. In 5 *ccm* stellt man den Verbrauch an 0,1 n-Natronlauge fest. 5 *ccm* der Lösung (= 200 *mg* Essigsäure) werden wie oben beschrieben der qualitativen Prüfung unterworfen. Solange das Reagens durchsichtig bleibt oder sich nur ein grauer Schleier bildet, ist Buttersäure nicht vorhanden. Ein Niederschlag deutet Buttersäure oder Propionsäure an. Alsdann führt man die oben beschriebene zweite Destillation aus. Wenn sich das Reagens nicht verändert, so enthält der Essig keine Buttersäure. Wenn bei der zweiten Destillation nur Spuren Buttersäure gefunden wurden, so bestimmt man diese nephe-

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **18**, 6 (1936).

lometrisch gegen eine aus Scott-Wilson-Reagens und Aceton bereitete Standardlösung. Bei starker Trübung des Scott-Wilson-Reagenses führt man die im Blindversuch beschriebene Jodtitration durch. 1 *ccm* 0,005 n-Jodlösung = 0,27 *mg* Buttersäure. Liegt Essigsäure vor, die empyreumatische Substanzen enthält, so verfährt man in der Weise, daß man 2 *ccm* auf 100 *ccm* bringt, in 5 *ccm* der Lösung die Säuretitration ausführt und dann weiter 5 *ccm* neutralisiert und zur Trockne dampft. Der weiße Rückstand wird in 2—3 *ccm* Wasser gelöst, mit 3 *ccm* Ferrisulfat-Schwefelsäure versetzt, die Mischung filtriert und dann der Oxydation unterworfen. Gelb oder braun gefärbte Trockenrückstände löst man in etwas Wasser, setzt 10 *ccm* 10%ige Phosphorsäure zu und filtriert. Dann bringt man auf 50 *ccm*. Diese 50 *ccm* werden destilliert. Man fängt 45 *ccm* Destillat in 2 *ccm* n-Na_2CO_3-Lösung auf und dampft das Destillat nochmals zur Trockne. Der Rückstand ist nunmehr weiß, er kann in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt werden. — Synthetische Essige enthielten keine Buttersäure. Destillationsessige waren auch frei von Buttersäure, nur der Nachlauf und der Vorlauf enthielten Buttersäure. Im Nachlauf wurden bis zu 12% festgestellt. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. W. Dehio. R. Klockmann.

Stärke. Über die Kontrolle der Auswaschstation bei der Kartoffelstärkeerzeugung hat L. W. Jirak[1]) berichtet. Zur Bestimmung des Auswaschungsgrades und der Feinheit der Zerkleinerung beim Reibeprozeß der Kartoffel behufs Stärkegewinnung ist bei der Mannigfaltigkeit des Ausgangsmaterials, der Verhältnisse und Sortenverschiedenheit, eine systematische Kontrolle nötig, die eingehend besprochen wird und deren bisherige Unvollkommenheiten zur Entwicklung folgenden neuen Arbeitsganges geführt haben: Im Betrieb werden in bestimmt gewählten Zwischenräumen Stichproben aus der Reibegrube, hinter dem ersten Auswaschsieb, nach der Nachreibe und nach dem letzten Auswaschcylinder entnommen und getrennt in emaillierten Blechgefäßen zusammengemischt, so daß gut gemischte, gleichmäßige Proben von je 5 *kg* als Ausgangsmaterial für die weitere Untersuchung entstehen. Je 50 *g* jeder Probe werden zur Bestimmung der Trockensubstanz benutzt (Trockenschrankmethode). Je 1 *kg* jeder Probe dient zur Bestimmung der auswaschbaren Stärke und wird wie üblich mit je 6 *l* Wasser mit gleicher Intensität für alle Proben ausgewaschen, die ausgewaschene Stärke wird gesammelt und nach Vorschrift bestimmt. Da die Menge der auswaschbaren Stärke in gewissen Grenzen von der Art der Auswaschung abhängt, so müssen die Bedingungen und die Durchführung für alle Proben gleich gehalten werden. In dem ausgewaschenen Reibsel, bezw. in der Pülpe, bestimmt man die noch verbliebene Gesamtstärke, wägt je 50 *g* des ausgewaschenen Reibsels zur

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 81 (1935).

Trockensubstanzbestimmung ab und ermöglicht so gleichzeitig eine Bestimmung der ausgewaschenen Stärke. Zur Stärkebestimmung selbst werden 5 *g* Reibsel auf einem Wägeschiffchen unter Vermeidung von Entmischung der Probe rasch abgewogen und mit möglichst wenig Wasser in eine Reibschale gespritzt. Nach Zugabe von etwa 2 *g* ausgeglühtem und ausgewaschenem Seesand (gestrichenes Maß) wird die Probe 3 min lang kräftig gerieben, darauf mit 25 *ccm* 67%iger Magnesiumchloridlösung (2 Teile $MgCl_2 . 6 H_2O$ und 1 Teil Wasser) versetzt, und zwar aus einer Pipette, so daß mit dem Strahl der Lösung das Pistill gereinigt wird. Mit Hilfe eines Glasstabs mit Gummifahne bringt man nun möglichst quantitativ Reibsel und Sand in ein weithalsiges 150 *ccm*-Kochkölbchen und spült die Reibschale mit abermals 25 *ccm* der gleichen Magnesiumchloridlösung in das Kölbchen nach, setzt Essigsäure hinzu, so daß die Flüssigkeit 0,002 n an Essigsäure wird (wodurch die Gelbildung hinausgeschoben wird), und erhitzt nun 2—4 solcher Proben auf einem Asbestdrahtnetz zum Sieden, was etwa 4 min in Anspruch nimmt. Man hat dabei zu beachten, daß bei beginnendem Sieden, besonders bei frischem Kartoffelreibsel, die Flüssigkeit leicht schäumt; später stellt sich gleichmäßiges Kochen ein. Auch soll man durch Einlegen etwas größerer Siedesteinchen das Stoßen vermindern. Nach dem ersten Aufsieden wird dann noch 5 min lang ruhig gekocht. Man bringt das Kölbchen durch Einstellen in kaltes oder fließendes Wasser rasch auf Normaltemperatur und gießt die Flüssigkeit in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen ohne Sand und ohne Siedesteinchen, wäscht mit kleinen Portionen destilliertem Wasser Kölbchen, Sand und Siedesteinchen nach, füllt zur Marke auf, mischt durch Schütteln und filtriert durch ein Faltenfilter (Schleicher und Schüll, Nr. 560, 15 *cm* ⌀). Die Filtrate sind wasserhell und können im Pelletschen Durchlaufrohr auf ihre Drehung untersucht werden. Berechnung: Wenn c die Anzahl *g* Stärke in 100 *ccm*, l die Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern, α den abgelesenen Drehungswinkel und $[\alpha]_D^{20}$ den spezifischen Drehungswinkel der Stärke unter obigen Bedingungen = 200 darstellt, so ist $c = \frac{100\,\alpha}{l\,[\alpha]_D^{20}}$ und der %-Gehalt an Stärke, bezogen auf E *g* Reibsel, E:c = 100:x; zieht man die Konstanten in eine Größe zusammen, und zwar: Länge des Durchlaufrohres = 2, spezifischer Drehungswinkel = 200, Einwage = 5, so ist der Prozentgehalt an Stärke im nassen Reibsel $x = 5 . \alpha$. Der Verfasser bemerkt, daß der Gebrauch des Polarimeters eine wesentliche Förderung durch die Anwendung der neuen, von Zeiss, Jena, konstruierten Natriumdampflampe erfahren hat, die eine konstante, nicht flackernde Lichtquelle ist.

Die Frage, was bei der Bestimmung der gebundenen Stärke in der Kartoffelpülpe mit Hilfe der Interferometermethode zu beachten ist, hat A. Parlow[1]) besprochen. Die Interferometermethode zur Ermittlung des Gehaltes der gebundenen Stärke besteht im Verreiben von Pülpe mit ausgeglühtem Sand, Erhitzen des Breies zum Sieden behufs Verkleisterung, Abkühlen auf 40° C und Verzuckerung durch Diastase,

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **57**, 190 (1934).

worauf im Interferometer die Differenz gegen unverzuckerte Pülpe festgestellt wird. Der Verfasser weist nun nach, daß schon durch das Verreiben mit Sand ein Konzentrationsunterschied bewirkt wird. Selbst von Schering bezogener, mit Salzsäure gereinigter Sand enthält lösliche Beimengungen im Inneren, die beim Zerreiben zutage treten und gelöst werden. Sogar die meist an Stelle von Achatmörsern verwendeten Porzellanschalen und Pistille geben Lösliches ab und bewirken so eine Konzentrationsänderung, die im Interferomter meßbar ist und das Resultat beeinflußt. Sie betrug im blinden Versuch, nur mit Sand, ohne Pülpe oder Stärke, 2—3 Trommelteile der Interferometerskala. Man hat also zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle bei Eichung des Interferometers auch reine Stärke vor dem Verkleistern 10 min im Mörser mit Seesand zu verreiben, auch jeden neu bezogenen Seesand auf den Grad der Verunreinigung zu untersuchen. Ferner muß man auch bei dem Hauptversuch sowohl die Pülpemasse als auch den blinden Versuch mit Sand verreiben. Unterläßt man das, so entgehen der Untersuchung viele in der Zellwand befindliche Nichtstärkestoffe, Salze, lösliche Eiweißstoffe, Zucker usw. und der Konzentrationsunterschied wird entsprechend größer. Dabei ist aber zu beachten, daß bei dem Verreiben des blinden Versuchs auch Stärkekörner zerrieben werden, die dann durch die Diastase leicht verzuckern und zu falschen Werten führen, so daß zu wenig Stärke gefunden wird. Man hat also vor der Zugabe der Diastase Hauptversuch und blinden Versuch ins Temperierbad zu bringen, um auch im Hauptversuch die löslichen Nichtstärkesubstanzen in die Gesamtlösung zu bringen. So erhielt der Verfasser bei Stärkebestimmung in Pülpe:

1. nach der alten Vorschrift 161 Trommelteile des Interferometers;
2. blinder Versuch, unzerrieben mit vorherigem Diastasezusatz mittemperiert, 152 Trommelteile;
3. blinder Versuch, unzerrieben ohne vorherigen Diastasezusatz mittemperiert, 157 Trommelteile.

Man hat also, da die Diastase bei Temperaturen über 40—45° C das Material anzugreifen scheint, den blinden Versuch unzerrieben mit dem Hauptversuch ins Temperierbad zu stellen und die Diastase erst nach dem Temperieren und Abkühlen zum blinden Versuch zu geben. — Im ganzen ergeben sich folgende Ergänzungsvorschriften zur Interferometer-Methode:

Eichung: Reine Stärke ist beim Hauptversuch mit dem zugegebenen Seesand vor dem Verkleistern und Verzuckern während 10 min zu verreiben.

Eigentliche Bestimmung: Der unverriebene Blindversuch ist mit dem Hauptversuch zu temperieren, wobei man den Lösungsvorgang durch gelegentliches Umschwenken des blinden Versuchs beschleunigen soll. Erst nach dem Temperieren und Abkühlen ist zum Blindversuch die nötige Menge Diastaselösung zuzugeben.

Über die analytische Wertbestimmung von Textilstärken liegt eine Arbeit von W. Seck[1]) vor. Da Stärke als organischer Natur-

[1]) Melliands Textilber. **15**, 368 (1934).

stoff chemisch und physikalisch uneinheitlich ist, so sind analytische Untersuchungen im Hinblick auf die textiltechnische Verwendbarkeit schwierig. Da das Stärkekorn aus dem resistenteren Amylopektin und der weniger resistenten Amyloamylose besteht und das Verhältnis der beiden Anteile bei verschiedenen Stärkesorten, ja sogar innerhalb derselben Stärkesorte, schwankt, so sagt für den Techniker die chemische Analyse einer Stärke nur wenig; wichtig ist nur die Bestimmung des Wasser- und Aschengehalts. Der Wassergehalt ist wirtschaftlich wichtig, weil er dem Gehalt an wirksamer Stärke im umgekehrten Sinne entspricht und sich der Handelswert nach dem Stärkegehalt richtet. Ebenso ist der Aschengehalt kommerziell wichtig; er soll in nativer Stärke nicht über 0,4% betragen, während Spezialstärken durch ihre Behandlung bis auf 5% im Aschengehalt (meist Kochsalz) steigen können. Aber auch Beschwerungsmittel, wie Bittersalz, kommen ab und zu vor. Da diese beiden Bestimmungen keinerlei Aufschlüsse über die technologischen Eigenschaften der Stärkesorten geben können, so müssen zur Bewertung der Stärke physikochemische, besonders kolloidchemische Untersuchungsmethoden herangezogen werden. Stärke ist als schwer quellbares Gel aufzufassen, das in Berührung mit Wasser bei einer bestimmten Temperatur — der Verkleisterungstemperatur — stark aufquillt und eine Art kolloidaler Lösung bildet, denn durch die Verkleisterung wird die native Stärke nicht wirklich kolloidal gelöst. Zur Herstellung von Stärkesolen muß die Stärke vielmehr längere Zeit mit Wasser unter Druck bei etwa 120° erhitzt werden. Bei der üblichen Verkleisterung bei 100° C bildet sich kein Sol, sondern nur eine Zwischenstufe, die als Kleister bezeichnet wird, und ein heterodisperses System darstellt, das Teilchen von verschiedener Größe enthält. Die kleinen Teilchen werden von der inneren Substanz der Stärkekörner gebildet, während die schwer quellbare Hüllsubstanz grobe, zum Teil mit bloßem Auge sichtbare Anteile des Kleisters bildet. Bei abgebauten Stärken nimmt mit steigendem Abbaugrad der kleisterbildende Anteil der Stärkesubstanz ab, während der zur Bildung kolloider Lösungen neigende Anteil zunimmt. Durch den kleisterbildenden Anteil nimmt aber die Zähigkeit der Flotte zu, denn der Kleister ist um ein Vielfaches zäher als die kolloide Lösung bei gleicher Konzentration. Die Zähigkeit bestimmt das Eindringungsvermögen einer Schlicht- und Appreturflotte, bezw. das drucktechnische Verhalten einer Druckverdickung. Die dazu benötigte Zähigkeitsmessung kann mit dem meist benutzten Engler-Viscosimeter nicht zufriedenstellend ausgeführt werden, da durch das bei der Messung notwendige Heizen die Austrittsstelle in diesem Falle leicht verkrustet, da ferner sich auf der Füllung des Untersuchungsgefäßes leicht eine Haut bildet, so daß bei wiederholter Messung jedesmal eine sorgfältige Reinigung stattfinden muß. Besser ist hier der „Ford-Trichter", ein einfacher Trichter mit justierter Austrittsöffnung, der nicht von außen geheizt wird, also keine Verkrustungsgefahr bietet. Man bringt zweckmäßig den Trichter vor der Messung durch Einlegen in heißes Wasser auf die Versuchstemperatur und erhält so bei rasch verlaufenden Messungen be-

friedigende Temperaturkonstanz. Auch ein „Fluidometer" ist im Handel, das genauer arbeitet als der Fordtrichter, und in ein Heizbad eingebaut ist, ohne daß an der Capillare Verkrustungsgefahr zu befürchten ist; es eignet sich also sehr gut für Betriebsuntersuchungen. Für Zähigkeitsmessungen empfiehlt der Verfasser noch ein Kugelfallviscosimeter, bei dem eine Kugel oder auch ein cylindrischer Körper eine bestimmte Strecke durchfällt; da bei senkrechtem Fall der Körper leicht an der Wand streifen kann, was zu unkontrollierbaren Reibungen und dadurch zu ungenauen Messungen Veranlassung geben kann, und eine Führung ebenso unkontrollierbare Reibung geben kann, so hat Höppler die Fallröhre um wenige Grade gegen die Vertikale geneigt, so daß die Kugel an der einen Cylinderwand entlang gleitet mit stets gleichbleibender Reibung, die daher rechnerisch nicht in Erscheinung tritt. Dieser Apparat wird vom Verfasser für stärketechnische Untersuchungen für besonders geeignet gehalten. Endlich werden noch die Rotationsviscosimeter erwähnt, die darauf beruhen, daß in einem Gefäß ein Cylinder mit konstanter Geschwindigkeit rotiert, konzentrisch um einen zweiten Cylinder, der um eine Ruhelage beweglich ist. Zwischen beiden Cylindern befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit, die durch ihre Zähigkeit den inneren Cylinder um einen entsprechenden, mehr oder weniger großen Betrag ablenkt. Die Konzentration der auf ihre Zähigkeit zu untersuchenden Lösungen darf nicht zu gering sein; es müssen deutlich zähe Lösungen untersucht werden, da nur dann sich Unterschiede deutlich zeigen. Der Verfasser empfiehlt bei einer Meßtemperatur von 70° C für native unbehandelte Stärke 5—7 Teile auf 100 Teile Wasser. Kartoffelstärke gibt die konsistentesten Lösungen deshalb nur bei 5%iger Lösung, Mais- oder Reisstärke in höheren Konzentrationen. Abgebaute Stärken kommen je nach Abbaugrad zur Anwendung, durchschnittlich 20—50 Teile auf 100 Teile Wasser, Dextrine bei 70° C 100 Teile auf 100 Teile Wasser. Wichtig ist ferner die Art der Herstellung der Lösungen. Es wird dabei nicht die reine Viscosität, sondern die Zähigkeit (Gesamtzähigkeit = Viscosität + Strukturviscosität) gemessen, wobei die Strukturviscosität der Anteil an der Gesamtviscosität ist, der durch den skelettartigen Feinbau der Lösung, durch das Aneinanderhaften mehr oder weniger elastischer Teilchen, bedingt wird. Beim Rühren der Lösung wird dieser Feinbau zerstört und die Strukturviscotät verschwindet, und es bleibt die reine Viscosität übrig. Ein gerührter Stärkekleister, ja ein nur einmal umgegossener, hat schon eine wesentliche Veränderung erlitten. Dies gilt nur für native Stärken, während abgebaute keine Strukturviscosität mehr haben. Da so gezeigt wird, daß zwischen Abbaugrad und Zähigkeit ursächliche Zusammenhänge bestehen, so gibt die Kenntnis der Zähigkeit auch Aufschluß über technologische Eigenschaften wie den Appreureffekt, und man hat, da weiter vorgeschrittener Abbau schließlich zur Zuckerbildung führt, zur praktischen Analyse nur eine typische Abbaustufe, den in kaltem Wasser löslichen Stärkeanteil, zu bestimmen. Man digeriert eine abgewogene Menge Stärke mehrere Stunden mit viel kaltem Wasser, sammelt den nicht gelösten Anteil auf einem Filter, trocknet

und wägt ihn. Der Gewichtsverlust ist gleich dem des gesamten in kaltem Wasser löslichen Anteils. In der Lösung wird dann die Menge der reduzierenden Nichtstärken — sehr weit abgebaute Dextrine, Maltose, Glucose — durch Reduktion von Fehlingscher Lösung bestimmt und vom Gesamtwasserlöslichen abgezogen. Rest: in kaltem Wasser lösliche Stärke. Native Stärke besitzt keine wasserlöslichen Anteile, die „Kaltwasserlöslichkeit" wird erst durch den Abbau hervorgerufen. Lösliche Stärken von mittlerem Abbaugrad enthalten 8—10% Kaltwasserlösliches, weit abgebaute 20—25%. Derartige Stärken enthalten normalerweise noch keine reduzierenden Substanzen, so daß das Gesamtkaltwasserlösliche mit der Menge der kaltwasserlöslichen Stärkeanteile identisch ist. Geht der kaltwasserlösliche Anteil über 30% hinaus, so entstehen normale technische Produkte, wie z. B. Dextrine mit bis 90% Kaltwasserlöslichem, wobei aber schon reduzierende Körper, Stärkezucker, gebildet sind; doch gibt es auch bis 100% kaltwasserlösliche Spezialstärken ohne reduzierende Substanzen. Die Grenze ist schwer zu ziehen. Das Deutsche Arzneibuch fordert von einer löslichen Stärke, daß sie frei ist von reduzierenden Substanzen, also von Stärkezucker; daß ihre Lösungen dünnflüssig sind, beim Erkalten keine Gallerte bilden und mit Jod eine Blaufärbung geben. Weiter abgebaute Produkte, die z. B. reduzierende Substanzen enthalten und mit Jod violette bis braune Färbung geben, werden dann als Dextrine bezeichnet. Der Verfasser bespricht noch die Gallertfestigkeitsprobe von Saare, die irrtümlich zur Bestimmung der Klebkraft benutzt wurde. Diese Klebkraft läßt sich aber nicht durch Untersuchung der Lösung, sondern nur durch wirkliche Klebversuche feststellen. Die Klebkraft und damit der Wert der Stärke für die Schlichterei nimmt etwa proportional mit den kleisterbildenden Eigenschaften ab, was kolloidchemisch begründet ist mit dem heterodispersen Verhalten des Kleisters, insbesondere mit den eben besprochenen makroskopisch sichtbaren Teilchen. Das Stärkesol hat bei weitem nicht die klebenden Eigenschaften. — Für Appreturzwecke sind diese kleisterbildenden Eigenschaften weniger erwünscht; daher wendet man sich dort den löslichen Stärken zu. — Um quantitativ die Eigenschaften einer Stärke für technische Zwecke zu erforschen, empfiehlt Seck die Herstellung von Stärkefilmen, die dann auf ihre Festigkeitseigenschaften, Oberflächenbeschaffenheit, optisches Verhalten — die Frage des Verschleierns spielt hier eine Rolle —, Elastizität zu untersuchen sind. Arbeiten hierüber sind noch im Gang. K. Fresenius.

Kautschuk. Zur Bestimmung des Schwefels, insbesondere des freien Schwefels, in vulkanisiertem Kautschuk sind neuerdings verschiedene Methoden ausgearbeitet worden. So haben E. W. Oldham, L. M. Baker und M. W. Craytor[1]) die von W. Bolotnikow und W. Gurowa[2]) zu diesem Zweck vorgeschlagene Umsetzung von Schwefel mit Na_2SO_3 zu $Na_2S_2O_3$, die nach den genannten Autoren beim Erhitzen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 41 (1936). [2]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **10**, 61 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2501 (1934).

quantitativ verläuft, zur Bestimmung des freien Schwefels benutzt. Nach der Arbeitsweise von Oldham, Baker und Craytor gibt man 2 *g* des papierdünnen Musters in eine 400 *ccm*-Underwriterflasche und setzt 100 *ccm* 5%ige Natriumsulfitlösung, 5 *ccm* 0,15%ige Natriumstearatlösung als Benetzungsagens und etwa 1 *g* Paraffin zur Verhütung des Schäumens hinzu. Man bedeckt mit einem Uhrglas und hält die Flüssigkeit 2 Stdn. in gelindem Sieden. Dann gibt man 100 *ccm* 0,5%ige Strontiumchloridlösung und 10 *ccm* 3%ige Cadmiumacetatlösung hinzu und filtriert mit Hilfe der Saugpumpe durch einen Büchnertrichter. Dieser wird mit einer dünnen Asbestschicht ausgelegt, auf die ein qualitatives Filter gelegt wird. Den Rückstand wäscht man mit 75 und nochmals mit 100 *ccm* einer Waschflüssigkeit aus, die 40 *ccm* 3%ige Cadmiumacetatlösung im *l* enthält, versetzt das Filtrat mit 5 *ccm* 40%igem Formalin (zur Bildung eines Formalin-Natriumsulfit-Additionsproduktes), ferner mit 10 *ccm* Eisessig und 5 *ccm* 1%iger Stärkelösung, kühlt ab und titriert mit einer 0,0624 n-Jodlösung. 1 *ccm* dieser Jodlösung entspricht 0,1% freiem Schwefel. Zu erwähnen ist noch, daß ein Blindversuch mit allen Lösungen auszuführen ist; dieser erfordert etwa 0.2—0.3 *ccm* Jodlösung, die von der bei der Bestimmung verbrauchten Jodlösung in Abzug zu bringen sind.

Mercaptobenzthiazol, das als Beschleuniger zugegen sein kann, erhöht die Resultate. Doch läßt sich der Fehler dadurch korrigieren, daß man eine Probe des Musters mit Aceton extrahiert und in dem Acetonextrakt den Schwefel des Beschleunigers nach L. V. Wistinghausen[1]) als Cuprosalz gravimetrisch bestimmt.

Auf derselben Umsetzung des Schwefels mit Natriumsulfit beruht eine von I. Taranenko[2]) beschriebene Arbeitsweise zur jodometrischen Bestimmung des freien Schwefels, wobei ebenfalls Formalin benutzt wird.

Eine weitere Methode für diesen Zweck geben A. F. Hardman und H. E. Barbehenn[3]) an. Man extrahiert die Probe in einer Underwriterflasche 6—8 Stdn. lang mit Aceton und taucht in das Aceton eine Kupferspirale, die man sich aus einem Streifen Kupfergaze von 0,6 *cm* Breite und 45 *cm* Länge herstellt. An der Spirale schlägt sich aller freier Schwefel als Cuprosulfid nieder. Nach dem Trocknen der Spirale macht man durch Behandeln mit Salzsäure den Schwefelwasserstoff frei und fängt ihn unter Durchsaugen von Luft nach dem Passieren einer Waschflasche in einer ammoniakalischen Cadmiumacetatlösung auf. Von der Cadmiumacetatlösung (10 *g* Cadmiumacetat, 200 *ccm* Wasser und 300 *ccm* Ammoniak) werden zu jeder Bestimmung nach Verdünnen mit Wasser 10 *ccm* gebraucht. Nachdem aller Schwefelwasserstoff durchgesaugt ist, versetzt man die Cadmiumacetatlösung so lange mit gemessenen Mengen 0,04 n-Kaliumjodidjodatlösung, bis nach Zugabe von Salzsäure eine bleibende Gelbfärbung auftritt; dann titriert man den Jodüberschuß mit 0,04 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück.

[1]) Kautschuk **5**, 57 (1929); vergl. diese Ztschrft. **99**, 185 (1934). — [2]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 306 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 204 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 103 (1935).

Eine Abänderung der Methode nach W. C. Davis und J. L. Foucar[1]) geben S. Minatoya, I. Aoe und I. Nagai[2]) an. Die erwähnte Methode beruht auf der Digestion der Probe mit alkoholischer Natriumcyanidlösung und der Titration des gebildeten Natriumrhodanids. Sie besitzt aber den Nachteil, daß ein Teil des Cyanids mit dem gebildeten Rhodanid zusammen bestimmt wird. Zur Vermeidung dieses Fehlers erhitzen Minatoya, Aoe und Nagai den Rückstand des Acetonextraktes $1^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler mit 25 *ccm* absolutem Alkohol und einem kleinen Stückchen Kaliumcyanid auf dem Wasserbad, destillieren dann den Alkohol ab und schütteln den trocknen Rückstand 5 min mit 30 *ccm* Aceton. Darauf filtriert man, wäscht das Ungelöste mit Aceton nach und trocknet das Filtrat auf dem Wasserbad, löst den Rückstand in Wasser, setzt Salpetersäure zu und titriert mit 0,1 n-Silbernitratlösung gegen Ferriammoniumsulfat.

B. Krepss[3]) verbrennt den Kautschuk im Sauerstoffstrom und fängt die gebildete schweflige Säure in neutralem Wasserstoffsuperoxyd auf. Die Dauer der Verbrennung soll 4—6 min betragen. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds wird das gebildete Sulfat mit Bariumchlorid gefällt. Der bei der Verbrennung in der Asche zurückbleibende Sulfatschwefel wird ebenfalls nach geeigneter Auslaugung der Asche durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmt. Die Methode versagt bei PbO-haltigen Kautschukwaren, da sie in solchen Fällen viel zu niedrige Werte gibt. Sie hat sich dagegen bei anderen Substanzen bewährt; man kann z. B. den Schwefel in Thiocol leicht auf diese Weise bestimmen, wobei man nur die vorgelegte Wasserstoffsuperoxydlösung mit 0,1 n-Lauge zu titrieren braucht.

Eine Methode zur Bestimmung des gesamten und des freien Selens in Vulkanisaten, bei der man auch gleichzeitig den freien Schwefel bestimmen kann, geben Eugenie Cheraskowa und L. Weisbruth[4]) an. Zur Bestimmung des gesamten Selens zerstört man das Vulkanisat unter Erwärmung mit kleinen Mengen Salpetersäure (D 1.4), verdünnt die Lösung und filtriert sie. Den Rückstand wäscht man mit heißem Wasser aus, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak, säuert es darauf mit Salzsäure an und reduziert mit Hydrazinsulfat, das man in wäßriger Lösung in geringem Überschuß zugibt. Man erwärmt darauf, läßt stehen und sammelt das abgeschiedene Selen auf einem Schottschen Glasfilter, wäscht erst mit heißem Wasser chlor- und schwefelsäurefrei, behandelt dann mit Alkohol und Äther und wägt nach dem Trocknen bei 75—80°. Das freie Selen bringt man durch 30 Stdn. langes Kochen der Probe mit 10%iger Natriumsulfitlösung am Rückflußkühler in Lösung (0,1 *g* Se wird in 2 Stdn. von 100 *ccm* der Na_2SO_3-Lösung gelöst). Darauf filtriert man und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Nach Zugabe von Formalin kocht man das

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 100 (1912); vergl. diese Ztschrft. **56**, 461 (1917). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 414 (1935). [3]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 676 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2643 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 407 (1935).

Filtrat wieder etwa 1 Stde. und behandelt den entstandenen Niederschlag wie oben. Das zuletzt erhaltene Filtrat kann zur jodometrischen Bestimmung des freien Schwefels verwendet werden.

Nach einer Arbeit von I. Mogoritschewa[1]) eignet sich die oben erwähnte Methode von Bolotnikow und Gurowa am besten zur Bestimmung des freien Schwefels, während zur Bestimmung des Gesamtschwefels noch keine gute Methode ausgearbeitet worden ist.

Zur Bestimmung von metallischem Natrium in synthetischem Kautschuk geben E. J. Stuber und M. I. Archangelskaja[2]) nachfolgende Arbeitsweise an: Stücke von 1,5—2 *kg* bohrt man schachbrettartig an und verwendet etwa 10 *g* davon zur Untersuchung. Die Einwage umwickelt man mit einem Metalldrahtnetz und gibt sie in einen mit wasserfreiem Leuchtpetroleum gefüllten Erlenmeyerkolben. Man verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung man einen Tropftrichter mit rechtwinklig gebogenem Rohr so weit einführt, daß das Rohrende etwa 1,5 *cm* vom Kolbenboden entfernt ist. Durch die zweite Öffnung gibt man ein kurzes Glasrohr, das mittels eines Schlauches und Rohres in ein mit Petroleum gefülltes Eudiometerrohr (50 *cm* lang und 3,5 *cm* ⌀) hineinragt. Zuerst vertreibt man die Luft aus dem Kolben, gibt dann Wasser durch den Tropftrichter hinzu und mißt den durch das vorhandene Natrium gebildeten Wasserstoff im Eudiometerrohr; mitunter ist dabei schwaches Erwärmen nötig. Die Umrechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$v = 0{,}20506 \cdot 100/a$$

(v = *ccm* H_2 bei 0° und 760 *mm* Hg, a = Einwage). Auf diese Weise läßt sich auch in technischem Natrium das metallische Natrium bestimmen, wobei Einwagen von 0,05—0,1 *g* benutzt werden.

Zur Bestimmung von Captax (Mercaptobenzothiazol) in Gummigemischen haben S. Ginsburg und A. Dereganskaja[3]) die Methode von Galanow abgeändert. Man extrahiert nach ihrer Vorschrift 10 *g* der feingeschnittenen Probe mit Aceton. Den Trockenrückstand erhitzt man vorsichtig mit 5 *ccm* 10%igem Ammoniak zum Sieden, setzt 15—20 *g* NaCl hinzu, filtriert nach dem Erkalten und wäscht mit ammoniakalischer Kochsalzlösung aus. Aus dem mit Wasser auf 200 bis 300 *ccm* aufgefüllten Filtrat fällt man das Mercaptobenzothiazol mit Silbernitrat aus, filtriert den Niederschlag nach 1—2 Stdn. ab, wäscht ihn mit 2%igem Ammoniak und anschließend mit Wasser aus und trocknet ihn bei 80—100°.

W. Kreps[4]) hat zur Bestimmung von Beschleunigern in Kautschuk die Anwendung einer Lösung von ölsaurem Kobalt in Benzol, sowie von Kobaltchlorid, Nickeloleat und Bleioleat nachgeprüft. Mit Kobaltoleat kann man eine Qualitätsprüfung von Captax ausführen, da

[1]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **11**, 335 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2295 (1935). — [2]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 305 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 204 (1936). — [3]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **11**, 341 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1978 (1935). — [4]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **9**, 45 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3208 (1935).

die reine Substanz mit Kobaltoleat eine smaragdgrüne Färbung, unbrauchbare Ware mit zu niedrigem Schmelzpunkt dagegen eine braungrüne Färbung gibt. Bleioleat gibt mit Captax einen gelben, unter dem Mikroskop charakteristischen Niederschlag, während Thiuramkrystalle ein ungleichartiges Aussehen haben. Besser eignet sich noch Bleiacetat dazu, da es mit Captax charakteristische Prismen bildet, während durch Thiuram ein weißer Niederschlag entsteht, der aus strahlenförmig angeordneten Nadeln zusammengesetzt ist. Die mikroskopische Untersuchung des Verdampfungsrückstandes aus Aceton läßt sich zur Schnellbestimmung von Captax und Thiuram verwenden.

Zur Bestimmung des Wassers in den bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk erhaltenen Alkoholfraktionen benutzen W. G. Schaposchnikow und N. A. Kalinitschewa[1]) eine gesättigte Kaliumfluoridlösung. Man schüttelt 10 *ccm* der zu untersuchenden Alkoholfraktion 3 min mit 2 *ccm* der Kaliumfluoridlösung und wiederholt das Verfahren so lange, bis keine Volumzunahme der oberen Schicht mehr stattfindet. Mit dieser Methode erhält man bis auf 1% genaue Werte. Die Carbidmethode kann nur dann angewendet werden, wenn weder Divinyl und Pseudobutylen noch größere Mengen von Äther vorhanden sind.

Die Bestimmung von Divinyl und Pseudobutylen in Destillationsrückständen und Kondensaten haben N. A. Liwschitz und W. F. Polikarpowa[2]) in der Weise versucht, daß sie die Destillation in einer Destillationskolonne nach Podbielniak bei Anwendung von 10—20 *g* Flüssigkeit ausführten. In das Destillationsrohr von 130—135 *cm* Länge und 6,5—7 *cm* lichter Weite wurde eine Aluminiumspirale angebracht. Den fraktionierenden Teil des Destillationsrohres isolierten die Verfasser durch Aufsetzen eines Glasrohres (4—5 *cm* [illegible]), das durch Korkmehl isoliert wurde. Die Destillation wurde so lange im Gang erhalten, bis die Temperatur in dem Dephlegmator 15—20° erreichte. Die Hauptmenge des Divinyls und Pseudobutylens geht bei —3° bis 0° über. Das aufgefangene Gas wurde mit Luft zu 2—2,5 verdünnt und das Divinyl mit Maleinsäureanhydrid absorbiert. Die Bestimmung der Olefine erfolgte durch Bromaddition. Aus der Differenz beider Bestimmungen wurde das Pseudobutylen errechnet.

I. E. Filinow und W. P. Schatalow[3]) beschreiben eine Apparatur zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden und der Kohlensäure. Die bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk aus Alkohol gebildeten Aldehyde werden dabei in einer mit Kochsalz gesättigten 0,1 n-Hydroxylaminchloridlösung und einem Gemisch gleicher Volumina Divinyldampf und Wasserstoff absorbiert.

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Diphenylguanidin geben S. Minatoya, T. Ebe und I. Aoe[4]) an. Es

[1]) Synth. Kautschuk (russ.) **3**, 33 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3446 (1935). — [2]) Synth. Kautschuk (russ.) **3**, 24 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1978 (1935). — [3]) Synth. Kautschuk (russ.) **3**, 22 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3482 (1935). — [4]) Journ. Soc. Rubber Ind. (Japan) **8**, 380 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3018 (1935).

beruht auf der Umsetzung von Diphenylguanidin mit Schwefelkohlenstoff unterhalb 100° zu Diphenylthioharnstoff und Rhodanwasserstoffsäure. Man erhitzt 0,5 *g* Diphenylguanidin mit 3 *ccm* CS_2, 0,2 *g* CaO (zur Bindung der Rhodanwasserstoffsäure) und 30 *ccm* Alkohol 20 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Dann verdampft man die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, dann auf dem Sandbad und titriert zuletzt das Rhodanid nach Volhard. 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung entspricht 0,0211 *g* Diphenylguanidin. Im Niederschlag absorbiertes Rhodanid läßt sich durch Aufkochen der Flüssigkeit und nochmalige Titration feststellen. Die Bindung der Rhodanwasserstoffsäure wurde noch mit $Ca(OH)_2$, NaOH, PbO, ZnO, MgO und BaO versucht, am besten geeignet war CaO (bei Vermeidung eines Überschusses).

Eine vorläufige Mitteilung zur direkten Bestimmung von Kautschuk, Guttapercha, Harzen und unlöslichem Rückstand gibt F. Isrjumow[1]). Man kocht das fein zerkleinerte Material (0,5—1 *g*) mit 50—100 *ccm* Benzol oder Benzin, enthaltend 20—25% Alkohol oder Aceton, bis zur feinen Verteilung am Rückflußkühler. Die Lösung gießt man dann in einen 100 *ccm*-Kolben und spült den Rest und den Rückstand in einen Cylinder. Die Lösung wird auf 100 *ccm* aufgefüllt und durchgeschüttelt. Eine abgemessene Menge der Lösung (10—20 *ccm*) bringt man, ohne absetzen zu lassen, in ein graduiertes und gewogenes Zentrifugierglas und schleudert bei 1800—2000 Umdrehungen je min bis zum Klarwerden aus. Man gibt die Lösung in einen 75 bis 100 *ccm*-Kolben, wäscht den Rückstand mehrmals durch Zentrifugieren mit 8—10 *ccm* Lösung und vereinigt alles mit der Hauptmenge. Die letzte Waschflüssigkeit darf mit Alkohol-Aceton keine Trübung geben. Den gewaschenen Niederschlag trocknet man im Zentrifugierrohr 30 min bei 105° und wägt ihn. Die Lösung verdampft man und befreit sie von den Harzen durch 3maliges Auswaschen des am Glase haftenden Überzuges mit Aceton. Das Filter wäscht man zuletzt mit 10—15 *ccm* Benzin (das 20% Aceton enthält) aus und gibt das letzte Filtrat zur Kautschuklösung. Durch Verdampfen der beiden Lösungen erhält man den Kautschuk und die Harze; man trocknet den Kautschuk bei 80—85° und die Harze bei 100—105°, ehe man wägt.

Den Vulkanisationsgrad von gummierten Stoffen bestimmen J. Kusina und A. Ssimakowa[2]) aus dem Quellungsgrad in Amylacetat, Benzin oder Benzol bei einer konstanten Temperatur.

W. Dehio.

p_H-Messung in Böden. Aus einer Reihe von p_H-Messungen an oxydierenden und reduzierenden Böden schließt H. Wartenberg[3]), daß zur Erzielung exakter Werte bei derartigen Bestimmungen die Verwendung einer Chinhydronelektrode unzulässig ist. Nach Wartenberg ist eine Fehlermöglichkeit nicht nur dadurch gegeben, daß die oxydierende, bezw. reduzierende Wirkung der Bodenprobe eine Änderung

[1]) Sowjet-Kautschuk (russ.) 1934, S. 40; durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3058 (1934). — [2]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **11**, 116 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 809 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 274 (1934).

des Verhältnisses der potentialbestimmenden Chinhydronbestandteile, Chinon und Hydrochinon, herbeiführen kann und damit einen falschen p_H-Wert vortäuscht; es ist vielmehr in manchen Fällen eine tatsächliche Aciditätsänderung zu beobachten, deren Ursache in der Eigenreaktion der bei der Umsetzung zwischen Boden und Chinhydron sich bildenden Produkte zu suchen ist. Aus dieser Feststellung wäre u. a. auch die Folgerung zu ziehen, daß das von A. V. Trofimow[1]) vorgeschlagene Verfahren der p_H-Bestimmung (mittels einer Hilfsmessung an verpufferter Bodensuspension) nur bei gut gepufferten Böden richtige Werte erwarten läßt.

Der gleiche Verfasser[2]) beschreibt eine für die Bodenmessung geeignete Sonderkonstruktion der Wasserstoffelektrode, bei der, neben dem Vorteil schneller Potentialeinstellung, Suspensionsstöreffekte vermieden werden sollen (Abb. 21). Das Elektrodengefäß ist nach außen durch die Hähne A, B und C abgeschlossen; bei E ist mittels Schliffs die platinierte Platinelektrode, bei F, ebenfalls eingeschliffen, die Mündung eines Hebers zur Vergleichselektrode eingeführt. Zunächst wird durch Saugen am Ansatz C der Behälter D teilweise mit Bodensuspension gefüllt, die dann durch den Ansatz B (bei geöffnetem Hahn C) mit Wasserstoff gesättigt wird. Durch geeignetes Kippen und Schütteln des Gefäßes soll es bei einiger Übung leicht gelingen, ohne Aufhebung der Wasserstoffatmosphäre, also bei völligem Luftabschluß, eine genügende Menge Bodenteilchen aus dem Gefäßteil W nach M überzuführen und in gleichzeitige Berührung mit der Platinelektrode und dem Heber der Vergleichselektrode zu bringen. Die Hauptmenge der Aufschlämmflüssigkeit wird in den Behälter D zurückgeführt und kann unter dem Schutz des bei B angeschlossenen Wasserstoffs durch den Hahn A abgelassen werden.

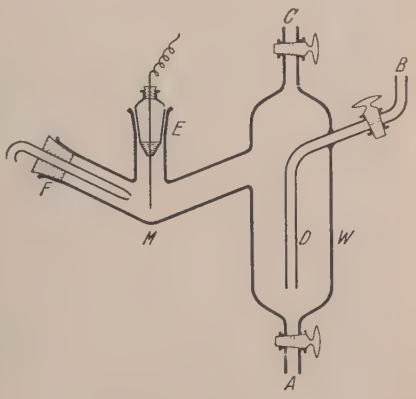


Abb. 21.

Die Schwierigkeiten, die bei Benutzung der Chinhydron- und auch der Wasserstoffelektrode auftreten können, sucht E. Pfeil[3]) durch Verwendung der Glaselektrode zu vermeiden. Als solche werden Kugeln von 5—10 *mm* Durchmesser aus einer nach den Angaben von Mc Innes hergestellten Glassorte verwendet. Als Bezugselektrode dient eine gesättigte Kalomelelektrode, als Bezugsflüssigkeit eine 0.1 n-Salzsäure mit Silberchloridelektrode. Der Silberdraht ist bis zur Eintauch-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 461 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 271 (1934). — [3]) Angew. Chem. **49**, 57 (1936).

stelle paraffiniert, das Ansatzrohr oben mit einem Paraffinstopfen verschlossen und auch außen bis zur Ansatzstelle der Kugel mit Paraffin überzogen. Die Eichung dieser Elektroden in Pufferlösungen ergibt gute Konstanz, ihre Verwendung zur p_H-Messung in Bodensuspensionen, die im üblichen Verhältnis 1 Boden:2,5 Wasser aufgeschlämmt sind, verläßlich erscheinende Werte. In manchen Fällen findet sich bei guter Konstanz der Einstellung befriedigende Übereinstimmung mit Chinhydronelektrodenmessungen, wie in dem folgenden Beispiel eines (weder oxydierenden, noch reduzierenden) humosen Sandes:

p_H	Sofort	10 min	60 min
	nach Chinhydronzusatz		
mit Glaselektrode gemessen	6,94	6,92	6,92
mit Chinhydronelektrode gemessen . .	6,97	7,01	7,01

Hier wäre nichts gegen die Brauchbarkeit der Chinhydronelektrode einzuwenden. Dagegen muß bei Messungen, in denen der Chinhydronwert eine deutliche zeitliche Veränderung erfährt (die Originalarbeit enthält hierfür eine Reihe anschaulicher Beispiele), auf eine fortschreitende oxydative oder reduktive Zersetzung des Chinhydrons geschlossen werden, wobei aus den Chinhydronwerten allein nicht entschieden werden kann, inwieweit es sich um eine wirkliche, inwieweit um eine scheinbare Aciditätsänderung handelt (vergl. hierzu den obenstehenden Bericht über die Wartenbergsche Arbeit); es können deshalb auch keinerlei Aussagen über eine „mögliche Fehlergröße" oder einen „wahrscheinlichsten Meßwert" gemacht werden. Die Glaselektrodenmessungen sind von dieser Unsicherheit frei und können mit Vorteil an die Stelle der Chinhydronmessungen treten. Sie erscheinen vor allem in den Fällen angebracht, in denen Bodenproben „von 10 zu 60 Sekunden nach Zusatz des Chinhydrons eine Veränderung des p_H-Werts um mehr als 0,2 zeigen", Böden, die auch nach einem Vorschlag der Internationalen Kommission von der Chinhydronmessung auszuschließen sind.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine Beobachtung von C. Du Rietz[1]) hingewiesen, der eine gewisse grundsätzliche Bedeutung für alle potentiometrischen Suspensionsmessungen zukommt. Eine Reihe von Versuchen des Verfassers läßt erkennen, daß die Verwendung von KCl-Hebern, die unmittelbar in die zu messende Suspension tauchen, Abweichungen der Meßwerte zur Folge hat, wobei überdies eine verschiedene Orientierung des Hebers innerhalb der Suspension zu stark wechselnden Ergebnissen führen kann. Eine Störung tritt dagegen nicht auf, wenn die KCl-Lösung des Hebers an das reine Filtrat der Suspension grenzt. Da es aber wegen der besseren Pufferung in manchen Fällen von Vorteil sein kann, in der Suspension und nicht im Filtrat zu messen, empfiehlt Du Rietz, den KCl-Heber der Vergleichs-

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **46**, 136 (1934).

elektrode statt unmittelbar in die Suspension in ein Rohr eintauchen zu lassen, das sich seinerseits in der zu messenden Suspension befindet, gegen diese aber am unteren Ende mit einem groben Glasfilter abgeschlossen ist, so daß sich im Rohr nur reines Filtrat befindet. Die zur Messung dienende Chinhydronelektrode ist, wie üblich, unmittelbar in die Suspension einzuführen. R. Klockmann.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Einen Analysengang zur Unterscheidung von mehreren Hundert pharmazeutischen Proben auf chemischem und luminescenz-capillaranalytischem Weg veröffentlicht als vorläufige Mitteilung C. A. Rojahn[1]). Vorbedingung bei diesem in Zusammenarbeit mit M. Singer, W. Schill und A. Hellrung aufgestellten Gang ist, daß reine Drogen oder deren Auszüge vorliegen. Man benutzt zur Untersuchung entweder die Tinkturen oder frisch hergestellte Auszüge, die durch ½stündiges Kochen am Rückflußkühler mit verdünntem Weingeist im Verhältnis 1 + 5 hergestellt werden. Die Untersuchung zerfällt in 5 Abschnitte: 1. Prüfung mit Gruppenreagenzien, 2. Feststellung der Färbung des Auszuges im Rojahn-Henricischen Farbkomparator, 3. Anfertigung von Capillarstreifen, 4. Beobachtungen der Färbung der Capillarstreifen unter der Analysenquarzlampe, 5. Prüfung mit Spezialreagenzien, Bestimmung der Dichte und des Extraktgehaltes. Durch Behandlung einer mit wenig Talkum gereinigten salzsauren Lösung des Extraktes mit Gerbsäurelösung und Mayers Reagens erhält man die erste Unterteilung (bezeichnet Talkum, I. Behandlung). Durch Behandlung der salzsauren Lösung mit einer etwa 8mal größeren Menge Talkum wie beim ersten Mal und darauf wieder mit den beiden genannten Reagenzien (bezeichnet Talkum, II. Behandlung), werden drei Hauptgruppen mit drei Variationen erhalten. Für die Arten der Färbung werden verschiedene Farbgruppen angegeben, ebenso besondere Zeichen für die verschiedenen Zonen der Capillarstreifen sowie auch noch besondere Farbmeßzahlen.

W. Dehio.

Über seine Erfahrungen bei der Arzneimittelprüfung berichtet B. Schwenke[2]). Er gibt manche beachtenswerten Hinweise über die Ausführung verschiedener Reaktionen. Bei der qualitativen Prüfung auf Arsen nach dem DAB VI stellt Schwenke fest, daß die vom DAB VI vorgeschriebene Arbeitsweise es noch gestattet, 0,01 *mg* Arsen nachzuweisen. Dabei macht er auf die Wichtigkeit der Reaktion besonders bei der Prüfung von Pottasche aufmerksam sowie auf die leicht vorkommende Vortäuschung von Arsen bei der Prüfung von Ferrum reductum, Ferrum pulveratum und Liquor Ferri sesquichlorati. Diese Täuschung läßt sich durch Zugabe von 0,5—1 *g* Stannochlorid vermeiden.

[1]) Pharm. Zentralhalle **76**, 453 (1935). [2]) Pharm. Zentralhalle **76**, 529, 548 (1935).

Ebenso täuscht bei gereinigtem Schwefel, bei präzipitiertem Schwefel und bei Goldschwefel die durch Selen verursachte Rosafärbung oft Arsen vor; auch bei Alaun und Glycerin treten oft Dunkelfärbungen auf, die aber nicht von Arsen, sondern bei Alaun von Eisensalzen herrühren.

Eine Schnellmethode zur qualitativen Prüfung von Flores Cinae auf den Santoningehalt besteht darin, daß man eine kleine Probe im Reagensglas mit Alkohol übergießt, nach 1 Stde. abfiltriert und zum Filtrat ein kleines Stück festes Kaliumhydroxyd zugibt Eine sofort auftretende ziegelrote Färbung ist für Santonin beweisend.

In bezug auf Phenol macht Schwenke auf einen Fehler im DAB VI aufmerksam, das für 10 *ccm* verflüssigtes Phenol eine höchstens opalisierende Lösung in 117,8 *ccm* Wasser vorschreibt. Da aber nach dem DAB VI sich 1,0 *g* krystallisiertes Phenol erst klar in 15 *ccm* Wasser lösen soll, so müßten für die Löslichkeit von verflüssigtem Phenol nicht 117,8 *ccm*, sondern 144,9 *ccm* Wasser erforderlich sein, denn 10 *ccm* des verflüssigten Phenols entsprechen 9,66 *g* krystallisiertem Phenol.

Zur Prüfung von Hefe (Faex medicinalis) zur Bereitung von Pillen läßt sich die umständliche Gärprobe durch eine Prüfung auf Katalase als Vorprobe ersetzen. Dazu gibt man von der Hefe eine kleine Messerspitze voll in ein Reagensglas und übergießt sie mit Wasserstoffperoxydlösung. Bei aktiver Hefe tritt sehr bald lebhafte Sauerstoffentwicklung ein.

Bei der quantitativen Bestimmung der ätherischen Öle in Drogen schlägt Schwenke vor, das Destillat direkt in einem mit Marken bei 150 und 200 *ccm* versehenen Scheidetrichter aufzufangen, mit Pentan auszuschütteln, dieses mit getrocknetem Natriumsulfat zu trocknen und in einem aliquoten Teil das Öl, nach Entfernung des Petans durch Durchsaugen von trockener Luft, zu wägen und zu dem Wert $^1/_3$ hinzuzufügen.

Bei der Quecksilberbestimmung in Sublimattabletten zieht Schwenke die von E. Rupp vorgeschlagene Arbeitsweise (Reduktion des Sublimats in überschüssiger 0,1 n-Natronlauge und Messung des verbrauchten Alkalis) der umständlicheren Arsenit-Methode des DAB VI vor.

Bei der Analyse von Mutterkorn hat Schwenke mit der von H. Kaul[1]) ausgearbeiteten vereinfachten Methode zur Alkaloidbestimmung gute Erfahrungen gemacht. W. Dehio.

---

[1]) Süddeutsche Apoth. Ztg. **68**, 195 (1928).

Eine Xylenolmethode zum qualitativen Nitratnachweis.

Von

Dr. F. Werr.

Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut Klein-Wanzleben, Zuckerfabrik Klein-Wanzleben, vorm. Rabbethge & Giesecke A. G.

[Eingegangen am 19. März 1937.]

In der leichten Nitrierbarkeit von Xylenol durch Nitrate in schwefelsaurem Medium und in der Eigenschaft des dabei gebildeten Nitroxylenols, sich im Wasserdampf destillieren zu lassen und mit vorgelegter Lauge eine lösliche gefärbte Verbindung zu liefern, sahen J. Blom und C. Treschow (1)[1]) eine Möglichkeit, Nitrate quantitativ zu bestimmen; sie veröffentlichten 1929 als erste eine diesbezügliche Arbeitsweise.

Die Methode ist seitdem von verschiedener Seite [C. Treschow und E. K. Gabrielsen (2), F. Alten und Mitarbeiter (3, 4)] nachgeprüft worden. Nach eingehendem Studium der Versuchsbedingungen an reinen Nitratlösungen und den verschiedensten Materialien konnte ich (5) eine Arbeitsvorschrift liefern, die es gestattet, Nitratstickstoff in einer Größenordnung zwischen 0,03 und 0,50 *mg* quantitativ zu bestimmen, und zwar mit einer größeren Zuverlässigkeit als es bisher möglich war.

Die guten Erfahrungen mit dieser Methode veranlaßten mich (6) zur Ausarbeitung eines Mikroverfahrens, das 2—50 γ Nitratstickstoff je Analysenansatz erfaßt.

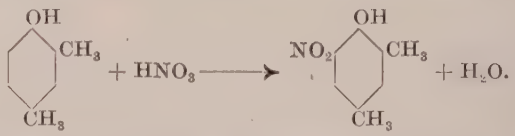
Die Tatsache, daß sich die Analysen außerordentlich einfach und ohne teure Apparate und Chemikalien durchführen lassen, gab mir Anlaß, nunmehr in der vorliegenden Arbeit die Eignung und Arbeitsweise eines Xylenolverfahrens für die qualitative Analyse zu beschreiben. Aber auch der Umstand, daß bei vorschriftsmäßigem Arbeiten sämtliche Kationen und fast alle Anionen ohne Einfluß auf den Nitratnachweis bleiben, macht diese Xylenolmethode wertvoll.

Die Grundlagen der Methode.

Phenole lassen sich bekanntlich in der ortho- und para-Stellung sehr leicht nitrieren. Bei dem m-Xylenol (Dimethylphenol 1:2:4) kann aber die Nitrogruppe zwangsläufig nur in der einen o-Stellung substituiert werden, denn die andere o- und die p-Stellung sind bereits

[1]) Die Anmerkungen finden sich am Schluß der Abhandlung S. 90/91.

durch Methylgruppen besetzt. Weiter hinzutretende Nitrogruppen werden von der bereits vorhandenen in die m-Stellung verwiesen, die jedoch nicht mehr frei ist. So kann also nur ein einziges Reaktionsprodukt gebildet werden.



Die Geschwindigkeit der Nitrierungsreaktion ist von der Konzentration der im Reaktionssystem vorhandenen Schwefelsäure abhängig, wie ich (5) bereits früher beschreiben und kurvenmäßig darstellen konnte. Die Endkonzentration des Systems an Schwefelsäure, also nach Zugabe sämtlicher Reagenzien und der zu untersuchenden Substanz, muß 62,5% betragen. Bei dieser Konzentration ist die Nitrierung bei Zimmertemperatur bereits nach 10 min sicher beendet. Bei einer Schwefelsäure-Endkonzentration von 55% wurde dies erst nach etwa 4 Stdn. erreicht, während bei 50%iger Säure eine Nitrierzeit von 15 Stdn. erforderlich war. Bei höheren Schwefelsäure-Konzentrationen erhält man geringere Ausbeuten an Nitroxylenol wohl infolge anderer Ursachen: Umdirigierung der Reaktionsrichtung, Verharzung des Xylenols und anderer Erscheinungen. Bei der optimalen Schwefelsäure-Konzentration ist man also von der Nitrierzeit weitgehend unabhängig, wie die Messung der Extinktionsmodule von Nitroxylenol-Lösungen nach Nitrierzeiten zwischen 10 min und 5 Stdn. gezeigt hat.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist nicht erforderlich und auch nicht erwünscht. Denn bei Anwesenheit mancher organischer Materialien treten wohl infolge ihrer Zersetzung und damit verbundener Reduktions- und anderer Erscheinungen Verluste an Nitrat, bezw. Nitroxylenol ein.

Die Menge des Xylenols je Analysenansatz spielt in weiten Grenzen keine Rolle. Da es aber bei der Wasserdampfdestillation mit in die Vorlage geht und sich nach F. Alten und H. Weiland (3) in der vorgelegten Lauge unter Umständen etwas bräunlich färben kann, wird man einen unnötig großen Xylenolüberschuß vermeiden.

Nach Ablauf der Nitrierzeit wird dem Reaktionsgemisch reichlich Wasser hinzugesetzt. Dieses liefert auch den für die anschließende Destillation nötigen Wasserdampf. Die verdünnten Ansätze können längere Zeit aufbewahrt werden, ehe man sie an die Destillationsapparatur anschließt.

Die Hauptmenge des Nitroxylenols und das unverbrauchte Xylenol destillieren gleich nach Beginn des Siedens über.

Die Nitrophenole bilden als schwache Säuren intensiv gefärbte Alkalisalze. Das Nitroxylenol löst sich in vorgelegter Lauge sehr leicht. Die Konzentration dieser Lauge ist nicht kritisch; zwischen 0,02 n- und 2 n-Natronlauge zeigten sich in dieser Hinsicht keine Unterschiede.

Die dadurch auftretende Färbung wird je nach der Xylenolmenge gelb bis rot. Ihre Intensität ist dem Nitratgehalt proportional. Es gilt das Gesetz von Beer. Bei höherer Temperatur wird die Farbtiefe infolge zunehmender Dissoziation der Nitroxylenol-Alkaliverbindung etwas geringer.

Die Reaktionen zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure.

Wenn man von den Gasreaktionen (Entwicklung von NO oder Bildung von NH_3) absieht, sind nahezu alle Methoden zum Nachweis von Nitrat-Ionen Farbreaktionen, denn außer dem Nitronnitrat sind die Nitrate sämtlicher Kationen in Wasser leicht löslich.

Am bekanntesten ist der Nachweis der Salpetersäure mit Ferrosulfat und Schwefelsäure. Doch ist diese Reaktion wenig spezifisch, denn neben Nitriten, Jodiden und Bromiden stören nach F. Feigl (7) auch Cyan-, Ferrocyan-, Rhodan-, Chromat-, Sulfit-, Thiosulfat- und Jodat-Ionen. Größere Mengen von Chloriden setzen die Empfindlichkeit der Reaktion herab.

Recht unsicher ist auch der Nachweis von NO_3'-Ionen mittels Diphenylamins. Die Diphenylamin-Reaktion ist gar zu empfindlich und spricht bereits auf die geringsten Verunreinigungen der Reagenzien an. Außerdem ist sie auch nicht spezifisch, da andere oxydierende Verbindungen, z. B. Nitrite, Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate, Permanganate, Vanadate, Molybdate, Peroxyde und Ferrisalze mit Diphenylamin ebenfalls blau gefärbte Verbindungen liefern. Ein gleiches gilt für solche Reagenzien, die ähnlich wie das Diphenylamin angewendet werden (Brucin usw.).

Hier kann die Xylenolmethode eine empfindliche Lücke ausfüllen. Einerseits ist sie nicht wie die meisten Nitratreagenzien auf die oxydierende Wirkung der Nitrate angewiesen, sondern diese wirken hier nitrierend; andererseits ist die Xylenolmethode empfindlich genug, um noch geringe Mengen Nitrat nachzuweisen, wobei man es so einrichten kann, daß sie auf geringe Verunreinigungen der Reagenzien nicht mehr anspricht.

Der Einfluß anderer bei der Nitrierungsreaktion anwesender Stoffe.

Die Methodik des Nitratnachweises mit Hilfe des Xylenols kann so eingerichtet werden, daß nur ganz wenige Verbindungen störend wirken. Doch ist es nun nicht so, daß die Nitrierungsreaktion auf alle Fälle von anderen Stoffen unbeeinflußt bleibt. An und für sich kann nämlich eine ganze Reihe von Verbindungen irgendwie den Nitratnachweis stören.

Hierbei kann man prinzipiell zwei Gruppen von Stoffen unterscheiden, nämlich solche, die auf irgendeine Weise beim Nitrieren selbst stören, also mit dem Nitrat oder Nitroxylenol reagieren, und solche, die infolge ihrer Flüchtigkeit bei der Destillation mit in die vorgelegte Lauge gehen und mit dieser reagieren.

Um diese Fragen zu prüfen, habe ich eine große Reihe von Versuchen durchgeführt, und zwar habe ich mit Hilfe der Halbmikromethode (5) eine durchweg 0.2 *mg* Stickstoff entsprechende Nitratmenge mit 100 *mg* der verschiedensten Verbindungen zusammen in die Nitrieransätze gegeben. Die Menge des Begleitstoffes betrug also gegenüber der des Nitrats etwa das Hundertfache.

Es wurden fast alle bekannten anorganischen Kationen in Form ihrer Sulfate oder solcher Salze, von deren Anionen bekannt war, daß sie die Reaktion nicht stören, untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß sie sämtlich ohne Einfluß waren. Die Extinktionsmodule der alkalischen Nitroxylenollösungen wichen durchweg nur innerhalb des Methodenfehlers von $\pm 2\%$ von den Kontrollwerten ab. Freie Metalle stören dagegen immer, wenn sie mit der Schwefelsäure der Nitrieransätze Wasserstoff entwickeln, der das Nitrat reduziert.

Auf die gleiche Art wurde die Wirkung einer Reihe einfacher und komplexer Anionen untersucht. Zunächst sei festgestellt, daß Nitrite erklärlicher Weise auch mit dem Xylenol reagieren. Etwa ein Drittel ihrer theoretischen Stickstoffmenge zeigt sich im Resultat. Man kann die Nitrite auf bekannte Art (z. B. mit Natriumazid — dieses selbst stört nicht) in saurer Lösung zuvor zerstören[1]). Schwefelwasserstoff stört, und ebenso stören auch alle solche Verbindungen, die mit der Nitriersäure diesen entwickeln, vor allem also die Sulfide. Thiosulfat hat kaum und Sulfit gar keinen Einfluß. Cyanide, komplexe Cyanide und Rhodanide sind indifferent.

In starkem Maße stören die Halogenide, mit Ausnahme der Fluoride. 100 *mg* Kaliumchlorid im Ansatz verringern die Nitroxylenolausbeute um etwa die Hälfte, 10 *mg* des Salzes bewirken eine Minderung um etwa 10%. 1—2 *mg* bleiben praktisch ohne Einfluß. Dasselbe gilt für die Bromide. Jodide entwickeln beim Destillieren violette Dämpfe und stören gleichfalls sehr stark.

Stark oxydierend wirkende Stoffe können die Nitroxylenol-Ausbeute beeinträchtigen, wenn sie eine bestimmte Menge je Analysenansatz übersteigen. 100 *mg* Kaliumbichromat sind praktisch noch ohne Einwirkung; 200 *mg* setzen die Nitroxylenol-Menge aber schon um etwa ein Viertel herab. Ähnlich verhält sich Kaliumpermanganat, das bis zu 10 *mg* je Analyse noch ohne Bedeutung ist, bei 100 *mg* aber die Resultate

[1]) Vergl. F. Feigl (7) oder F. P. Treadwell (8).

stark vermindert. Chlorate, Bromate und Jodate haben einen ähnlichen Einfluß.

Außerordentlich störend wirken Wasserstoffsuperoxyd und alle Verbindungen, die mit der Schwefelsäure der Nitrieransätze solches bilden (Peroxyde, Peroxysäuren). Wasserstoffsuperoxyd bildet bei der Analyse mehr oder weniger stark braun gefärbte Destillate, die eine Erkennung der Nitroxylenol-Färbung unmöglich machen. Geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd können die Anwesenheit von Nitrat vortäuschen.

Oxalsäure und Weinsäure verhalten sich indifferent. Eine Reihe anderer organischer Körper, wie Alkohol, Glykokoll, Asparagin, Alanin, Edestin, Glucose, Kartoffelstärke, Cellulose, Tannin und Fett, ist ebenfalls ohne Einfluß. Dagegen zeigen flüchtige Säuren und deren Salze, wie z. B. die Essigsäure, eine mit ihrer Menge steigende Einwirkung in der Weise, daß die überdestillierende Säure die vorgelegte Lauge neutralisiert, so daß das Nitroxylenol in dieser nicht sein intensiv gefärbtes Alkalisalz bilden kann. Bei unseren Versuchen wurden im allgemeinen 20 *ccm* 0.2 n-Natronlauge als Vorlageflüssigkeit benutzt. 0,1 *ccm* Eisessig war ohne Einfluß, 1 *ccm* verursachte dagegen große Fehler. Von den Salzen der Essigsäure zeigte z. B. das Bleiacetat in Mengen von 100 und 250 *mg* je Analysenansatz noch keine Störung; 1 *g* des Salzes gab bereits geringe Fehler, 2 *g* verhinderten die Gelbfärbung vollständig. Bis zu einer gewissen Grenze kann man dem durch Anwendung konzentrierterer Lauge begegnen.

Bezüglich des Einflusses frischer oder getrockneter organischer Materialien (z. B. von Pflanzen) sei auf meine früheren Veröffentlichungen (5, 6) verwiesen.

Die Ausschaltung störender Begleitsubstanzen.

Aus dem vorigen ergibt sich, daß man mit störenden Einflüssen seitens folgender Stoffe zu rechnen hat: Freie Metalle, die mit Säure Wasserstoff entwickeln, dieser selbst, Nitrite, Sulfide, Chloride, Bromide, Jodide, Bichromate, Permanganate, Halogenate, Wasserstoffsuperoxyd und Peroxyde, Essigsäure und andere flüchtige organische Säuren[1]).

Da alle Nitrate in Wasser löslich sind, ist es zweckmäßig, nur wäßrige Lösungen der Analysensubstanzen zu untersuchen. Dadurch werden aus der Reihe der vorgenannten Stoffe bereits alle diejenigen ausgeschlossen, die sich in Wasser nicht lösen, also die freien Metalle (von den freien Alkali- und Erdalkalimetallen abgesehen, die praktisch kaum vorliegen werden), sowie die Sulfide aller Metalle, außer denjenigen der Alkalien und Erdalkalien.

[1]) Der Einfluß einiger, möglicherweise störender seltener Verbindungen wurde nicht untersucht: Anionen, welche seltene Elemente im Komplex enthalten, Perchlorate, Perjodate, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure. Arsenite zeigten keinen Einfluß.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß von den übrigen störenden Anionen die meisten nur in verhältnismäßig größerer Menge einen Einfluß zeigen, während sie in geringerer Konzentration praktisch ohne Wirkung bleiben. Das gilt für die Chloride, Bromide, Jodide, Bichromate, Permanganate sowie für die Essigsäure und andere flüchtige Säuren, sofern man die Konzentration der bei der Destillation vorgelegten Lauge nicht zu schwach wählt.

Wenn also für die Analyse die zu untersuchende Substanzmenge klein gehalten wird, ist nur noch mit Fehlern durch die Alkali- und Erdalkalisulfide und durch Wasserstoffsuperoxyd zu rechnen. Peroxyde werden durch Wasser zersetzt und liefern Wasserstoffsuperoxyd. Nitrite kann man vor der Prüfung der Lösung auf Nitrate zerstören. Die Sulfide kann man durch Versetzen ihrer Lösung mit Schwermetallsulfat (z. B. Kupfersulfat) ausfällen und abfiltrieren. Wasserstoffsuperoxyd kann man aus der wäßrigen Lösung, nachdem man diese durch Zusatz von etwas Lauge schwach alkalisch gemacht hat, auskochen; Peroxysäuren werden gleichfalls beim Kochen mit Wasser zersetzt[1]).

Bei Benutzung der Xylenolmethode zum Nachweis des Nitrats kann man also alle störenden Begleitstoffe unwirksam machen.

Wird der Nachweis des Nitrats in der Form vorgenommen, wie sie im folgenden Kapitel beschrieben wird, so kann man auf Grund der durch das gelöste Nitroxylenol in der vorgelegten Natronlauge eingetretenen Gelb- bis Rotfärbung 1 γ (0,001 *mg*) Nitratstickstoff sicher erkennen. Schwache Gelbfärbungen, die 1 γ entsprechen, unterscheiden sich deutlich von der gleichzeitig vorgenommenen Reagenzienblindprobe. Nach oben ist der Nitratmenge bei der qualitativen Arbeitsweise an sich keine Grenze gesetzt.

Wie die Tabellen I und II erkennen lassen, wirkt sich in den Analysenansätzen je 1 *mg* der meisten im vorigen Kapitel als störend festgestellten Verbindungen auf die Resultate nicht oder fast nicht aus.

Tabelle I.

Einfluß steigender Mengen Kaliumchlorid auf die Nitroxylenolausbeute bei 0,020 *mg* Nitrat-Stickstoff je Analysenansatz.

mg Kaliumchlorid	0	0,2	1	5	10	100
Extinktionsmodul . . . . . (Filter „Leifo“ 460)	0,434	0,437	0,429	0,381	0,233	0,064

Eine Analysensubstanz könnte nun zu 100% aus Kaliumchlorid oder einer anderen, in größerer Menge störenden Verbindung bestehen. Man

[1]) Dabei frei werdender Sauerstoff (auch Ozon) muß durch Auskochen vollständig entfernt werden. Ammoniumpersulfat kann bei der Zersetzung teilweise Salpetersäure bilden.

dürfte also nur eine Einwage von 1 *mg* je Analysenansatz zulassen. So geringe Mengen lassen sich schlecht dosieren und es bleibt auch sehr fraglich, ob sich eine solche Probenahme verantworten läßt.

Man verfährt nun so, daß man ganz allgemein etwa 100 *mg* (eine Messerspitze) der Substanz oder bei Flüssigkeiten etwa 0,1 *ccm* (3 Tröpfchen) in 100 *ccm* destilliertem Wasser löst, von möglicherweise Ungelöstem abfiltriert und 1 *ccm* der Lösung oder des Filtrats in die Nitrierkolben gibt.

Auf diese Weise gelangt höchstens 1 *mg* der Originalsubstanz in die Analysenansätze, eine Menge, die also praktisch die Störsubstanzen noch nicht zur Wirkung kommen läßt, für den Nitratnachweis völlig hinreicht, die spurenweisen Verunreinigungen der angewendeten Reagenzien aber noch nicht erfaßt.

Die Erfassungsgrenze (7) liegt somit bei etwa 1 γ Nitratstickstoff; die Grenzkonzentration beträgt dann 1:1000000.

Tabelle II.

Einfluß von je 1 *mg* verschiedener Verbindungen (hauptsächlich bezüglich der Anionen) bei 2 γ Nitrat-Stickstoff je Analysenansatz.

Zusatz	Extinktionsmodul	Zusatz	Extinktionsmodul
—	0,043	Zinn II-chlorid	0,041
Ferrosulfat	0,041	Kaliumpermanganat	0,042
Ferrisulfat	0,042	Kaliumbichromat	0,044
Natriumsulfid	0,035	Kaliumnitrit	1,310
Natriumsulfit	0,042	Wasserstoffperoxyd	0,060
Natriumthiosulfat	0,038	Kaliumcyanid	0,043
Natriumselenit	0,043	Kaliumferrocyanid	0,043
Natriumcarbonat	0,043	Kaliumferricyanid	0,042
Phosphorsäure (85%ig)	0,042	Natriumazid	0,043
Natriumarsenit	0,044	Eisessig	0,042
Borsäure	0,043	Natriumacetat	0,040
Kaliumchlorid	0,039	Äthylalkohol	0,042
Kaliumbromid	0,039	Ameisensäure	0,041
Kaliumjodid	0,038	Oxalsäure	0,043
Kaliumfluorid	0,043	Weinsäure	0,042
Natriumhypochlorit	0,042	Glykokoll	0,040
Kaliumchlorat	0,057	Asparaginsäure	0,044
Kaliumbromat	0,058	Möglicher Fehler bei so geringer Nitratkonzentration	$\pm$ 0,005
Kaliumjodat	0,055		

Da 1 γ Nitratstickstoff noch sicher erkannt wird, so heißt das, daß man Nitrat noch nachweisen kann, wenn in der zu untersuchenden Substanz 0,1% ihres Gewichts an Nitratstickstoff (entsprechend etwa 0,6% $NaNO_3$ oder etwa 0,4% NO_3') vorhanden sind. Diese Größenordnung

der Methode ist, wenn es sich nicht gerade um die Spurensuche handelt, für die meisten Fälle günstig.

Für spezielle Anwendungsgebiete sowie für die Spurensuche läßt sich die Methode unschwer abändern. Wenn man die aufgeführten Fehlerquellen berücksichtigt und notfalls störende Begleiter beseitigt (Halogenide z. B. mit Silbersulfat ausfällt), kann man die zu analysierende Substanzmenge um ein Vielfaches vergrößern und so die Grenzkonzentration gut um das 100fache erweitern.

Allgemeine Arbeitsvorschrift.

Die Ausführung des Nitratnachweises mit Hilfe der Xylenolmethode ist sehr einfach und erfordert an Apparatur und Zeit kaum mehr als der Nachweis von Carbonat-Ionen mit Säure und Baritwasser.

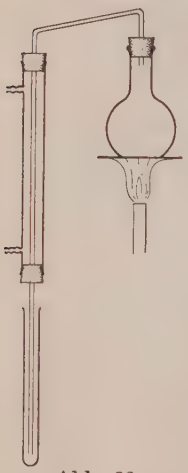


Abb. 22.

Reagenzien.

Schwefelsäure von 75 Vol.-%, bereitet aus konz. Säure (D 1,84) p. a. (Kahlbaum liefert bei besonderer Bestellung auch eine ausgesucht N-freie Säure).

Xylenol „Kahlbaum", reinst,

$CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4$.

Natronlauge (0,5 n), hergestellt aus Natriumhydroxyd, reinst, p. a.

Apparatur.

Die Apparatur ist sehr leicht aus in jedem Laboratorium vorhandenen Teilen zusammenzustellen. Benötigt werden einige Steh- oder Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas von 150 *ccm* Inhalt, die gleichzeitig als Nitrier- und Destillierkolben Verwendung finden. Sie werden mit Hilfe eines Gummistopfens und einem zweimal gebogenen Rohr von 6 *mm* innerem Durchmesser verbunden, dessen längerer Schenkel auf eine Länge von etwa 20 *cm* von einem Kühlermantel umgeben wird (Abb. 22). Über das untere Ende dieses Schenkels wird ein Reagensgläschen (160/16 *mm*) geschoben. Zum Erhitzen dient ein normaler Bunsenbrenner.

Vorbereitung der Substanz.

Von der gut durchgemischten, fein gepulverten Analysensubstanz löst man etwa 100 *mg* (eine Messerspitze), von flüssigen Substanzen 0,1 *ccm* (3 Tropfen), von Lösungen ihrer Konzentration entsprechend mehr, in 100 *ccm* destilliertem Wasser. Vom Unlöslichen[1]) ist abzu-

[1]) Von den Nitraten sind nur einige basische Salze in Wasser schwer löslich. Von den Nitriten sind das Silbernitrit und das Kaliumkobaltinitrit schwer löslich.

filtrieren. Vorproben sind ratsam, wenn mit Wasserstoffsuperoxyd und dieses bildenden Verbindungen (Peroxyden, Peroxysäuren) zu rechnen ist. Im positiven Fall wird die Lösung schwach alkalisch gemacht und das Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen zersetzt.

Nitrierung.

Genau 1 *ccm* der Lösung oder des Filtrates wird in das Nitriergemisch gegeben, das aus 5 *ccm* 75%iger Schwefelsäure und 1 Tropfen Xylenol besteht, so daß die Schwefelsäure-Endkonzentration des Systems 62,5% beträgt. Das Kölbchen wird sofort mit einem Gummistopfen versehen. Vor und nach der Substanzeingabe und auch einige Male während des Nitrierens soll der Kolbeninhalt geschüttelt werden. Die Nitrierzeit soll 10—15 min betragen. Die Temperatur ist nicht zu erhöhen. Spezielle Vorschriften für die Untersuchung organischer (pflanzlicher) Materialien sind aus den zitierten quantitativen Arbeitsvorschriften zu ersehen.

Nach erfolgter Nitrierung werden je 20 *ccm* Wasser in die Ansätze gegeben, wodurch weitere Reaktionen unterbunden werden. Es wird wieder umgeschüttelt. Die Ansätze dürfen jetzt längere Zeit (1 Tag) bis zur Destillation aufbewahrt werden, was man aber nicht unnötig lange ausdehnen wird.

Destillation.

Für die Destillation werden einige Glasperlen oder Bimssteinstückchen in die Kolben gegeben und diese an die Apparatur angeschlossen. Das Kühlrohr soll in die Vorlageflüssigkeit (etwa 2 *ccm* 0,5 n-Natronlauge) eintauchen. Nach Anstellen des Kühlwassers wird bei normaler Flamme eines Bunsenbrenners die Destillation so geleitet, daß das Destillat nach etwa 5 min dauerndem Erhitzen ein Volumen von etwa 10 *ccm* erreicht. Es soll also nicht zu schnell, aber auch nicht zu langsam destilliert werden. Das Nitroxylenol und auch das unverbrauchte Xylenol gehen gleich nach Beginn des Siedens über. Die Tröpfchen lösen sich sehr leicht in der Lauge. Nach dem Destillieren wird das Vorlageglas tiefer gestellt, so daß das Kühlrohr nicht mehr eintaucht. Besteht in kritischen Fällen der Verdacht, daß einige Nitroxylenoltropfen noch in dem Kühlrohr hängen, so empfiehlt es sich, das Kühlwasser abzustellen und zu $^3/_4$ aus dem Kühler zu entfernen, um dann noch 1 min zu destillieren, so daß das jetzt heiße Kondenswasser die letzten Xylenolreste in die Vorlage spült. Vor und nach den Analysen ist die Apparatur auszudämpfen.

Beurteilung.

Es wird angeraten, eine Parallelanalyse und in Zweifelsfällen, also bei sehr geringem Nitratbefund, auch einen Blindansatz mit den gleichen Reagenzien, aber ohne die zu untersuchende Substanz durchzuführen.

Die Blindprobe enthält bei Anwendung reinster Reagenzien weniger als 0.001 *mg* Nitratstickstoff.

Nach Annahme der Zimmertemperatur wird der Inhalt des Vorlageglöschens von oben durch die Länge des Glases gegen eine weiße Unterlage betrachtet. Eine gerade erkennbare Gelbfärbung läßt auf 0.001 *mg* (oder weniger) Nitratstickstoff schließen. Mit wachsender Nitratmenge nimmt die Färbung an Tiefe zu: bei hohen Nitratgehalten wird sie rötlichgelb bis rot.

Wurde genau nach der Arbeitsanleitung verfahren, so läßt eine deutlich erkennbare Färbung der Vorlageflüssigkeit mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Nitrat (oder Nitrit) schließen. Deuteten Vorproben auf die Anwesenheit von Nitrit, so ist dieses vor dem Nitratnachweis zu zerstören. Ist Wasserstoffsuperoxyd nicht restlos entfernt worden, so liefert es eine geringfügige Vertiefung der Färbung.

Zusammenfassung.

Auf Grund der in ihrem Prinzip von Blom und Treschow (1) aufgefundenen Xylenol-Methode zur Bestimmung von Nitratstickstoff und meiner eigenen Erfahrungen beim Studium dieses Verfahrens und der Ausarbeitung von Arbeitsvorschriften für eine Halbmikro- und eine Mikro-Xylenol-Methode wird in der vorliegenden Arbeit eine Anleitung für den qualitativen Nachweis von Nitraten gegeben.

Xylenol wird durch Nitrate in schwefelsaurem Medium nitriert. Das gebildete Nitroxylenol läßt sich mit Wasserdampf destillieren. Seine Lösung in Alkalilauge zeigt eine intensive Gelb- bis Rotfärbung.

Im Verlaufe dieser Arbeiten zeigte es sich, daß eine ganze Reihe von Verbindungen, hauptsächlich Anionen, den Nachweis des Nitrats mit Hilfe der Xylenol-Methode stören kann. Es konnte jedoch erreicht werden, daß alle diese störenden Einflüsse bei einer besonderen Arbeitsweise ausgeschaltet werden, so daß die vorliegende qualitative Xylenol-Methode in ihrer Spezifität andere Nitratnachweis-Verfahren übertrifft. Dabei ist sie empfindlicher als die sonst üblichen Nachweise, ohne die lästige Überempfindlichkeit z. B. der Diphenylaminreaktion zu besitzen.

Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0.001 *mg* Nitratstickstoff, die Grenzkonzentration bei 1:1000000.

Der Nachweis ist einfach durchzuführen und kaum umständlicher als z. B. der Nachweis von Kohlensäure mit Säure und Baritwasser.

Literatur.

1. J. Blom und C. Treschow, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **13**, 159 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 450 (1933).

2. C. Treschow und E. K. Gabrielsen, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 357 (1933).

3. F. Alten und H. Weiland, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 337 (1933); vergl. diese Ztschrft. **103**, 318 (1935).

4. F. Alten, B. Wandrowsky und E. Hille, Bodenk. u. Pflanzenernährung **1**, 340 (1936).

5. F. Werr, Ztschrft. d. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. (techn. Teil) **87**, 119 (1937).

6. F. Werr, Ztschrft. d. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. (techn. Teil), (1937) im Druck.

7. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, **2.** Aufl. (1935).

8. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, **I**, **11.** Aufl. (1920).

Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 8. März 1937.]

Die genaue Bestimmung des Berylliums in Silicatgesteinen ist ein noch ungelöstes Problem, denn keine der veröffentlichten Methoden hat auf sämtliche hierbei sicher oder möglicherweise in Betracht kommenden Nebenbestandteile Rücksicht genommen. Ja, manche dieser Methoden haben ganz normale Bestandteile oder sogar Hauptbestandteile übersehen. Ich verweise nur darauf, daß sie vielfach das Titan oder Mangan oder die Phosphorsäure nicht berücksichtigen. Die Beweise dafür könnten durch eine umfangreiche kritische Literaturbesprechung erbracht werden, würden aber hier zu viel Platz benötigen und sollen gelegentlich des Abschlusses meiner Berylliumarbeit zusammengestellt werden. Auch eine der wertvollsten dieses Gebiet behandelnden neueren Arbeiten, die von L. Fresenius und M. Frommes[1]), ist auf unseren Fall nicht direkt anwendbar, weil sie hauptsächlich auf die Untersuchung der Stähle gerichtet ist, die ja ganz andere Haupt- und Nebenbestandteile und Mengenverhältnisse der Bestandteile aufweisen als die Silicatgesteine.

Bei der Untersuchung des Einflusses der vielen Nebenbestandteile der Gesteine auf verschiedene Analysenmethoden zur Be-Bestimmung tauchte u. a. auch die Frage auf, wie sich bei der besonders wichtigen Trennung des Berylliums vom Aluminium und Eisen usw. nach der neuen Oxin-Methode das Chrom verhält. In den Veröffentlichungen über die Oxin-Methode konnte ich darüber nichts finden und auch R. Bergs Spezialwerk „Das o-Oxychinolin „Oxin"" enthält nichts darauf

[1]) Diese Ztschrft. **87**, 273 (1932); **93**, 275 (1933).

Bezügliches[1]): das Wort Chrom kommt im Sachregister gar nicht vor Aus der Tabelle in Bergs Buch auf S. 3 wäre zu schließen, daß Chrom überhaupt nicht mit Oxin reagiert. Es wurden deshalb einige orientierende Versuche mit K-Cr-Alaun gemacht, deren Resultate hier mitgeteilt werden, um zu näheren Untersuchungen anzuregen.

Die Behandlung der Chromoxydsalzlösung erfolgte nach den Angaben in Bergs Buch S. 49. Die schwach saure Lösung wurde zuerst bis zur Trübung tropfenweise mit Ammoniak versetzt und dann diese wieder tropfenweise mit verdünnter Salzsäure gelöst; nun erst wurden Oxin und Acetat zugegeben. In dieser schwach essigsauren Lösung entstand auch in der Hitze keine Spur einer Trübung oder Fällung; aber nach einigen Minuten Stehens in der Hitze trat Niederschlagsbildung ein, die jedoch nicht wie Chromhydroxyd oder basisches Acetat aussah. Dieser Niederschlag war bräunlich und wurde nach dem Filtrieren und Waschen sicherheitshalber unter Oxalsäurezusatz verascht, wobei nach dem Aussehen Chromoxyd zurückblieb; die Sodaschmelze gab die Bestätigung.

Filtrat und Waschwasser von der Oxinfällung wurden konzentriert, wobei sich noch etwas Niederschlag von gleichem Aussehen wie bei der Hauptfällung ausschied, dann wurde unter Ammoniakzusatz weiter eingedampft. Der erhaltene Niederschlag gab nach Filtration, Waschen und Glühen wieder Chromoxyd.

Das Filtrat dieses Restniederschlags wurde in einer Platinschale abgedampft, getrocknet, schwach geglüht und mit Alkalicarbonat geschmolzen. Nach dem Auflösen der weißen Schmelze in 2 *ccm* Wasser zeigte sich eine geringe, aber merkliche Färbung von einer Spur Chrom.

Dreiwertiges Chrom wird also durch Oxinacetat in schwach essigsaurer Lösung allmählich gefällt, aber nicht quantitativ; ein Rest ist beim Konzentrieren fällbar.

Auch das Verhalten von Chromat zu Oxin wurde untersucht: Bei ähnlicher Prüfung einer Kaliummonochromatlösung wie vorhin ergab sich in ganz schwach salzsaurer Lösung mit Oxinacetatreagens bei 50—60° C bald eine Trübung, die bei Zusatz des Ammoniumacetats sich verstärkte und in der Hitze bald einen reichlichen „käsig"-flockigen Niederschlag gab, der ähnlich dem Chlorsilber, aber von gelbbrauner Lederfarbe war. Die Flüssigkeit blieb auch nach weiterem Erhitzen trübe. Als nach ½ Stde. durch ein Weißbandfilter filtriert wurde, war das Filtrat vollständig klar und ein weiterer Zusatz des Reagenses gab keine Trübung. Das Filtrat wurde konzentriert, wobei bald ein weiterer

[1]) Die Stellen auf S. 17, 18 und 30 berühren das obige Problem nicht. Es ist aus denselben ersichtlich, daß Chromat in der Hitze durch Oxin reduziert wird und eine Trennung vom Vanadin kalt in essigsaurer Lösung möglich ist, wobei Cr gelöst bleibt. In natron-alkalischer Tartratlösung wird CrIII durch Oxin nicht gefällt.

Niederschlag entstand, der nach Konzentrierung auf die Hälfte abfiltriert wurde. Unter Ammoniakzugabe wurde nun stark konzentriert, was eine abermalige geringe Abscheidung ergab. Nach Filtration in ein Platinschälchen wurde abgedampft (wobei keine neue Niederschlagsbildung eintrat), getrocknet und unter Oxalsäurezusatz verascht. Der Rückstand war rein weiß. Er gab mit Alkalicarbonat eine rein weiße Schmelze, die mit 4 *ccm* Wasser gelöst, in einem Reagensglas nur über weißem Papier eine sehr schwach gelbliche Färbung zeigte, die erst bei Vergleich mit reinem Wasser etwas deutlicher wurde. Es ist demnach nur eine minimale Spur Chrom gelöst geblieben.

Allerdings ist es möglich, daß die bei der Hauptfällung noch gelöst gebliebenen Chromreste erst durch das Ammoniak (das den Oxinüberschuß entfernte) ohne Mitwirkung des Oxins als Hydroxyd ausgefällt wurden. Dagegen spricht jedoch, daß diese Nachfällungen gar nicht das Aussehen des Hydroxyds hatten, sondern dem Hauptniederschlag glichen.

Jedenfalls geht daraus hervor, daß das Chrom, sowohl Chromoxydsalz als auch Chromat (dieses nach Reduktion durch das Oxin), mit Oxinreagens in essigsaurer Lösung bei der normalen Fällungsart eine Niederschlagsreaktion gibt, die nicht ohne weiteres quantitativ ist. Eine nähere Untersuchung darüber wäre wohl wichtig. So lange das analytische Verhalten in dieser Richtung nicht ganz genau bekannt ist (besonders auch in Gegenwart von Aluminium und Eisen), wird die Entfernung des Chroms vor Oxintrennungen notwendig sein.

Der Schwefelnachweis in organischen Verbindungen.

Darstellung des hierzu benötigten Reagenses.

Von

Hans Freytag.

102. Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie an der Deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.
(Vorstand: Prof. Dr. O. Richter.)

[Eingegangen am 6. März 1937.]

I.

Unlängst veröffentlichte L. Rosenthaler[1]) einen neuen Nachweis des organisch gebundenen Schwefels, der sich auf die reduzierende Wirkung des sich bei der Verbrennung des Stoffes bildenden Schwefeldioxyds gründet. Die Ausführung dieses in manchen Fällen sicherlich gute Dienste leistenden Verfahrens läßt vor allem die Einfachheit vermissen, benötigt man doch dazu eine verhältnismäßig umständliche Versuchsanordnung. Daß diese die Verbrennung gewisser Verbindungen nicht gestattet und daß es endlich sogar zweckmäßig ist, Sulfate mit Kolophonium vermischt zu verbrennen, gibt Rosenthaler zu.

[1]) Diese Ztschrft. **108**, 24 (1937).

Gegenübergestellt sei nun mein Verfahren[1]), bei dem ein grün gefärbtes Reagenspapier zur Anwendung gelangt, das in feuchtem Zustand in Gegenwart geringer Mengen von Schwefeldioxyd augenblicklich nach Rot umschlägt. Die zu prüfende Verbindung wird in einer Menge von 1 bis 3 *mg* in einem schräg aufwärts geneigten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, an dessen oberes Ende das Reagenspapier gehalten wird, verbrannt. Dabei ist es grundsätzlich gleichgültig, ob die zu prüfende Substanz fest oder flüssig ist (Flüssigkeiten werden in einer Capillare in das Verbrennungsrohr gebracht). Durch geeignete Verbrennungsführung kann man den Schwefel natürlich auch in Stoffen nachweisen, die sehr leicht schmelzen, sich aufblähen oder sublimieren. Nach einiger Übung gelang mir der Schwefelnachweis in beliebigen Verbindungen in der verblüffend kurzen Zeit von 45 Sekunden.

Mein Schwefelnachweis ist demnach einfach, rasch und (unter den erwähnten Bedingungen) eindeutig (beim Tüpfeln wird der Farbumschlag Grün/Rot außer von schwefliger Säure auch von $SnCl_2$ und $TiCl_3$ hervorgerufen).

II.

Nachdem heute die Hemmungen, die mich seinerzeit hinderten, eine genaue Beschreibung der einfachen Herstellung des Reagenspapiers zu veröffentlichen[2]), nicht mehr vorhanden sind, sei im folgenden dieses Verfahren bekannt gegeben.

0,2—0,5 *ccm* des nach Adolf Müller und P. Krauss[3]) hergestellten 2-Benzylpyridins werden in 100 *ccm* 96%igem Äthylalkohol gelöst. Zur gut durchgeschüttelten Lösung fügt man 100 *ccm* destilliertes Wasser, schüttelt nochmals etwa 2 min lang und bestrahlt nun das Gemisch in einem Kolben aus gewöhnlichem Glas mittels der „künstlichen Höhensonne — Original Hanau". Das Kolbenglas dient in diesem Falle als Strahlenfilter, das nur die geeignete UV-Strahlung zur Wirkung gelangen läßt; denn, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben[4]), verursacht gerade die langwellige, vom Glas durchgelassene UV-Strahlung (etwa 300—365 $m\mu$) die Bildung des grünen Photoprodukts, während die kurzwellige ein dem Photopyridin ähnliches, braungelb gefärbtes Präparat entstehen läßt[5]).

Die Entfernung des Glaskolbens vom Quarzbrenner der Höhensonne soll etwa 30 *cm* betragen. Dann ist die Lösung nach 60 min tief chlorophyllgrün gefärbt und zur Weiterverarbeitung geeignet. Selbstverständlich kann das gleiche Ergebnis mit Hilfe des Tages- oder starken Sonnenlichts erzielt werden. Die Bestrahlungsdauer beträgt in diesen Fällen mindestens 6 Tage, bezw. 48 Stdn.

[1]) H. Freytag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1477 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 368 (1935). [2]) H. Freytag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 585 (1935). [3]) Monatsh. f. Chem. **61**, 212 (1932). [4]) H. Freytag und Adolf Müller, Naturwissenschaften **21**, 720 (1933); vergl. diese Ztschrft. **103**, 368 (1935). Aber auch Adolf Müller und M. Dorfman, Monatsh. f. Chem. **65**, 411 (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 336 (1935). — — [5]) H. Freytag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 32 (1936).

Die Weiterverarbeitung besteht darin, daß man zunächst der grünen Lösung für je 100 *ccm* nochmals 10 *ccm* destilliertes Wasser zusetzt, gut durchmischt und sie in eine flache Schale gießt. In diese legt man nun einen auf die Schalengröße zugeschnittenen Filtrierpapierbogen, und zwar so, daß die Lösung ihn an allen Stellen gleichmäßig bedeckt (sonst entstehen tiefer und schwächer angefärbte „Flecken", was mit einer Verschwendung des Reagenses gleichbedeutend ist) und beginnt sofort, die Schale gleichmäßig zu bewegen. Nach etwa 30—45 min ist das Papier gleichmäßig grün gefärbt; es wird herausgenommen und nach dem Abtropfen zweckmäßig in helles Tages- oder schattenloses Sonnenlicht zum Trocknen aufgehängt (Reste von unverändertem 2-Benzylpyridin werden auf diese Weise nachträglich noch in das grüne Photoprodukt überführt). Der Rest der Lösung besitzt eine schwach hellgrüne bis gelbbräunliche Farbe. Man kann ihn in oben geschilderter Weise — zweckmäßig mit 50% der unbestrahlten Ausgangslösung versetzt — neuerdings in der geschilderten Weise bestrahlen.

Natürlich gelingt auch die Anfärbung von Seiden- oder Baumwollfäden oder Watte.

Das fertig getrocknete, grün gefärbte Papier schneidet man vorteilhaft in Streifen der Größe $0{,}5 \times 1{,}5$ *cm*. Bei zweimaliger Durchführung der UV-Bestrahlung und Verbrauch von im ganzen etwa 0,7 *ccm* 2-Benzylpyridin erhielt ich rund 1000 Stück Reagenspapiere. Jedes Reagenspapier kann erfahrungsgemäß mindestens 3mal verwendet werden. Denn der durch die SO_2-Einwirkung hervorgerufene Farbumschlag kann durch einfaches Waschen mit z. B. Leitungswasser rückgängig gemacht werden.

Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure.

Von

E. Szegedy.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Szeged.
(Direktor: Prof. A. Szent Györgyi.)

[Eingegangen am 20. Februar 1937.]

In der Vortmann-Festschrift berichten B. M. Margosches und W. Hinner[1]) über die Möglichkeit einer Bestimmung von Fumar- und Maleinsäure auf halogenometrischem Wege. Diese besteht in der Bromierung der mit Natronlauge neutralisierten Säuren mittels einer 0,1 n-Br-KBr-Lösung und Bestimmung des Br-Verbrauches auf jodometrischem Wege. Der als Jodzahl ausgedrückte Br-Verbrauch stimmt

[1]) Diese Ztschrft. **64**, 61 (1924).

gut mit dem stöchiometrisch berechneten Br-Verbrauch überein. Dieser erhöht sich weder bei Verlängerung der Einwirkungsdauer noch bei einem mäßigen Überschuß an Alkalilauge. Dagegen verringert die Anwesenheit verhältnismäßig sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure die Werte des Br-Verbrauches bedeutend, und ein Überschuß von KBr wirkt hemmend auf die Bromierung. Aus der Br-Lösung wird nicht Br, sondern unterbromige Säure, bezw. Br und OH addiert; das Reaktionsprodukt ist Monobromäpfelsäure.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es nun, eine ausreichende Begründung obiger Reaktion vom analytischen Standpunkt aus zu geben, wodurch auch ihre biochemische Anwendung zur Bestimmung der Fumarsäure in enteiweißtem Taubenmuskelsaft eine feste theoretische Grundlage gewinnen soll. Zu diesem Zweck wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Einfluß der Acidität, bezw. Alkalinität der Analysenlösungen auf den Br-Verbrauch.

Es wurden je 0,0580 *g* (½ Millimol) Fumarsäure eingewogen, die in einer genügenden Menge Wasser gelöst und mit NaOH genau neutralisiert wurden. Nach Zusatz der in der Tab. I angegebenen *ccm* n-Salzsäure oder n-Natronlauge wurde die Flüssigkeitsmenge auf 50 *ccm* gebracht. Nun wurden 20,00 *ccm* etwa 0,1 n-Br-Lösung + 0,2 n-KBr-Lösung hinzugegeben und 1 Stde. lang im Dunkeln einwirken gelassen. Als Reaktionsgefäß wurde ein 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel benutzt. Nach Zugabe von 1,5 *g* KJ in 10 *ccm* n-Salzsäure erfolgte die Rücktitration des unverbrauchten Broms mit

Tabelle I.

n-Salzsäure *ccm*	n-Natronlauge *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Br-Lösung *ccm*
6,0	—	0,21
5,0	—	0,41
4,0	—	0,46
3,0	—	0,51
2,0	—	0,86
1,0	—	4,01
0,0	0,0	9,95
—	1,0	14,21
—	2,0	7,36
—	3,0	3,05
—	4,0	3,21
—	5,0	3,16
—	6,0	3,11

0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Als Indikator wurde Stärkelösung nach I. M. Kolthoff benutzt.

Abb. 23 dient zur bildlichen Veranschaulichung der Bromierung in Abhängigkeit von der Acidität, bezw. Alkalinität der Analysenlösungen zu Beginn der Reaktion. In der Darstellung sind die Aciditätswerte auf der Abszissenachse nach links von dem Nullpunkt aufgetragen, dessen Sinn weiter unten definiert wird. Die Alkalinitätswerte sind an der Fortsetzung der Abszisse über den Nullpunkt hinaus nach rechts dargestellt. Die Ordinaten bedeuten den Verbrauch an 0.1 n-Br-Lösung in *ccm* nach Ablauf der Bromierungszeit von 1 Stde. Der Nullpunkt der Abszisse entspricht dem Äquivalenzpunkt des Systems Fumarsäure-Natronlauge und liegt bei dem p_H-Wert 8.4 (Phenolphthalein). Die Bromierungskurve setzt sich aus vier charakteristischen Zügen zusammen. Von 6—2 *ccm* n-Salzsäure auf 50 *ccm* Analysenlösung ist die Zunahme der Bromierung mit abnehmender Acidität gering. Von 2 *ccm* n-Salzsäure bis 1 *ccm* n-Natronlauge nimmt der Br-Verbrauch rapid zu und erreicht sein Maximum bei 1 *ccm* n-Natronlauge, d. h. bei der doppelten zur Neutralisierung der Fumarsäure nötigen Menge Natronlauge. Von 1—3 *ccm* n-Natronlauge fällt die Bromierungskurve steil ab und von 3—6 *ccm* n-Natronlauge läuft sie mit der Abszissenachse fast parallel. Vom analytischen Standpunkt aus ist nur der Punkt bei Abszisse = 0 und Ordinate = 10.00 von Interesse. In diesem Punkte entspricht $^1/_2$ Millimol Fumarsäure einem Verbrauch von 10 *ccm* 0,1 n-Br-Lösung, d. h. 1 Mol Fumarsäure verbraucht 2 Atome Brom. Der steile Verlauf der Bromierungskurve in der Nähe des Äquivalenzpunktes erklärt den Befund von Margosches und Hinner, wonach ein geringer Überschuß an Säure die Werte des Br-Verbrauches bedeutend verringert. Er widerspricht dagegen ihrer Behauptung, nach welcher durch eine mäßige Zugabe von Natronlauge der Br-Verbrauch nicht erhöht wird.

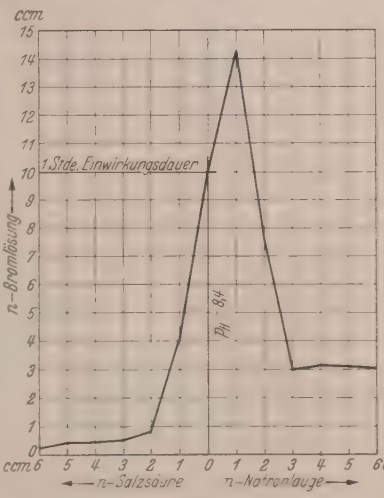


Abb. 23.
Bromierungskurve der Fumarsäure.
$^1/_2$ Millimol Fumarsäure, 0,1 n-Br-Lösung und 0,5 n-KBr-Lösung. Raumtemperatur.

In den folgenden Untersuchungen wurden die zu bromierenden Analysenlösungen fast ohne Ausnahme auf den Umschlagspunkt des Phenolphthaleins eingestellt.

Einfluß der Konzentration von 0,1 n-Br-Lösungen an KBr auf den Br-Verbrauch.

Je ½ Millimol Fumarsäure wurde mit etwa 0,1 n-Br-Lösungen von verschiedenem KBr-Gehalt 1 Stde. lang bromiert. Die Flüssigkeitsmengen betrugen 50 *ccm*; sie enthielten 1,15 *ccm* n-Natronlauge. Einem Gehalt von 0,15 *ccm* freier n-Natronlauge entspricht ein Br-Verbrauch von 10,5 *ccm*.

Tabelle II.

Normalität an KBr	Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Verbraucht 0,1 n-Br-Lösung *ccm*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*
$^1/_{10}$	0,0580	10,26	0,0593
$^2/_{10}$	0,0580	10,34	0,0599
$^3/_{10}$	0,0580	10,04	0,0584
$^4/_{10}$	0,0580	10,54	0,0611
$^5/_{10}$	0,0580	10,45	0,0606
$^6/_{10}$	0,0580	10,30	0,0598

Margosches und Hinner geben an, daß ein größerer Überschuß an KBr über das Verhältnis 1 Br:1 KBr hinaus reaktionshemmend wirkt. Aber schon die ersten und ohne festgelegte Methodik angestellten Versuche der Tab. II beweisen, daß die Konzentration der 0,1 n-Br-Lösungen an KBr ohne Einfluß auf die Bromierung ist. Die unsystematischen Fehler sind die Folge der ungenügenden Ausführungstechnik. Spätere Versuchsreihen zeigten, daß nicht einmal die Normalität von 2 an KBr den Br-Verbrauch beeinflußt. Als endgültige Konzentration an KBr wurde die einfach normale Lösung festgesetzt. Die ausführliche Begründung dieser Wahl wird in der Analysenvorschrift gegeben.

Einfluß der Bromierungsdauer auf den Br-Verbrauch.

Nach Margosches und Hinner erhöht sich der Br-Verbrauch der Natriumfumaratlösung bei Verlängerung der Einwirkungsdauer nicht. Tab. III faßt das Resultat einer Versuchsreihe zusammen, die zur

Tabelle III.

Einwirkungsdauer Stdn.	Verbraucht 0,1 n-Br-Lösung *ccm*	$C_4H_4O_4$ *g*
$^1/_2$	9,71	0,0563
1	9,81	0,0568
$1^1/_2$	9,89	0,0574
2	10,16	0,0588
$2^1/_2$	10,68	0 0596
3	10,40	0,0603

Kontrolle dieser Angabe ausgeführt wurde. Angewendet wurden je 0,0580 *g* Fumarsäure. Sodann wurde mit Natronlauge neutralisiert und die Flüssigkeitsmenge auf 50 *ccm* gebracht. Der Wert der Bromlösung wurde vor und nach den Versuchen der Versuchsreihe bestimmt. Die Dauer der Einwirkung betrug $^1/_2$—3 Stdn. In jedem Falle wurden 20,00 *ccm* 0,1 n-Br-Lösung + 2 n-KBr-Lösung zugegeben.

Der Br-Verbrauch ist von der Bromierungsdauer abhängig, nur ist seine Zunahme in der Nähe des Äquivalenzpunktes sehr gering. Der stöchiometrisch richtige Wert wird zwischen $1^1/_2$ und 2 Stdn. erreicht. Aus diesem Grunde trägt eine Bestimmungsmethode der Fumarsäure auf halogenometrischem Wege empirischen Charakter, so daß eine genaue Einhaltung der Ausführungsvorschrift nötig ist, damit der Analysenbefund einen wirklichen Wert hat.

Einfluß von zerstreutem Licht auf den Br-Verbrauch.

Wie schon erwähnt, wird die Bromierung im Dunkeln ausgeführt. Jedoch ist es nicht zu vermeiden, daß die mit Br versetzten Lösungen während der Behandlung für kurze Zeit zerstreutem Licht ausgesetzt werden müssen.

Die 0,0580 *g* Fumarsäure äquivalente Menge von Natriumfumarat wurde mittels einer 0,1 n-Br-Lösung + n-KBr-Lösung 2 Stdn. lang bei zerstreutem Licht bromiert. Der Verbrauch an 0,1 n-Br-Lösung war 10,14, bezw. 10,17 *ccm*, welche Werte dem in der Tab. III angegebenen Verbrauch von 10,16 *ccm* sehr gut entsprechen.

Daher ist anzunehmen, daß die unvermeidliche Behandlung des Reaktionsgemisches in zerstreutem Licht das Analysenresultat nicht beeinflußt.

Einfluß der Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf den Br-Verbrauch.

Die Reaktionsteilnehmer sind Fumarsäure und Brom. Daher wurde zuerst der Einfluß der Änderung der Anfangskonzentration des Broms bei konstantem Volumen und konstanter Konzentration der Fumarsäure untersucht. Dann wurde der Einfluß der Änderung der Fumarsäure-Konzentration bei konstantem Volumen und konstanter Anfangskonzentration des Broms geprüft. Schließlich wurde gleichzeitig die Konzentration der in absoluten Mengen konstanten Reaktionsteilnehmer durch Änderung des Volumens geändert.

Die drei Fälle werden der Reihenfolge nach unter I, II und III behandelt.

I.

Je 0,0290 *g* ($^1/_4$ Millimol) Fumarsäure wurden in Wasser gelöst; die Lösung wurde in der geschilderten Weise neutralisiert. Nach Zusatz von 10, 15, 20 und 25 *ccm* einer etwa 0,1 n-Br-Lösung + n-KBr-Lösung

wurde in der Weise verdünnt, daß das Endvolumen bei allen Analysen 40 *ccm* betrug. Die Bromierungsdauer war 1 Stde. (Tab. IV).

Tabelle IV.

Anfangskonzentration des Reaktionsgemisches an Br	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*
0,025 n	0,0280
0,0375 n	0,0281
0,05 n	0,0282
0,0625 n	0,0281

Bei konstantem Volumen und konstanter Konzentration der Fumarsäure ist der Br-Verbrauch unabhängig von der Konzentration an Br.

II.

Eingewogen wurde $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ und 1 Millimol, d. h. 0,0290, 0,0580, 0,0870 und 0,1160 *g* Fumarsäure. Nach erfolgtem Lösen und Neutralisieren wurden die Versuchslösungen auf 50 *ccm* gebracht, mit 25,00 *ccm* einer etwa 0,1 n-Br + n-KBr-Lösung versetzt und 1 Stde. lang bromiert (Tab. V).

Tabelle V.

Anfangskonzentration des Reaktionsgemisches an $C_4H_4O_4$ 10^{-2} Mol	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
$^1/_3$	0,0294	+ 0,0004	+ 1,38
$^2/_3$	0,0577	— 0,0003	— 0,52
1	0,0853	— 0,0017	— 1,96
$^4/_3$	0,1130	— 0,0030	— 2,59

Die Br-Menge, welche einer bestimmten Menge Fumarsäure entspricht, nimmt bei unveränderlicher Anfangskonzentration an Br mit zunehmender Fumarsäure-Konzentration ab.

III.

Tabelle VI.

Anfangskonzentration des Reaktionsgemisches an Br 10^{-2} n	an $C_4H_4O_4$ 10^{-3} Mol	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
4,5	1,1	0,0559	— 0,0021	— 3,62
4,5	1,1	0,0559	— 0,0021	— 3,62
2,9	0,7	0,0578	— 0,0002	— 0,35
2,9	0,7	0 0576	— 0,0004	— 0,69
2,1	0,6	0,0585	+ 0,0005	+ 0,86
2,1	0 6	0,0588	+ 0,0008	+ 1,38
1,7	0,4	0,0600	+ 0,0020	+ 3,45
1,7	0,4	0,0598	+ 0 0018	+ 3,11

Je zwei Einwagen von 0,0580 *g* Fumarsäure wurden nach erfolgtem Lösen und Neutralisieren mit Natronlauge auf 25, 50, 75 und 100 *ccm* gebracht. Jede Versuchslösung wurde mit 20,00 *ccm* einer etwa 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung 2 Stdn. lang bromiert (Tab. VI. S. 100).

Mit zunehmender Verdünnung der gleichen Substanzmengen nimmt der Br-Verbrauch zu.

Die optimale Konzentration der Reaktionsteilnehmer.

Die mitgeteilten Feststellungen hinsichtlich des Einflusses der Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf den Br-Verbrauch geben nun noch keine genügenden Hinweise, wie die Analyse zweckmäßig auszuführen ist. Aus diesem Grunde wurden noch weitere Untersuchungen durchgeführt. In den drei folgenden Versuchsreihen sind allerdings schon alle Erfordernisse der praktischen Ausführung berücksichtigt worden: Bromierungsdauer 2 Stdn.: Einwagen von 0,0059—0,1211 g Fumarsäure. Die minimale Einwage wurde mit Rücksicht auf die spätere biochemische Anwendung gewählt. Die Ausführung von Analysen über die maximale Einwage hinaus ist durch die Zunahme des Volumens des Reaktionsgemisches erschwert. Etwa 0,1 n-Br- — n-KBr-Lösungen finden Verwendung. Anstatt der bisherigen Normalität an Br und molaren Konzentration an Fumarsäure wurden die Volumina der angesetzten Natriumfumaratlösung und der 0,1 n-Br-Lösung in die Tabellen VII, VIII und IX eingeführt, wodurch das Korrigieren der Konzentrationen zum Korrigieren der Volumina vereinfacht wurde.

Tabelle VII.

Angewendet $C_4H_4O_4$	Lösung	0,1 n-KBr-Lösung	Gefunden $C_4H_4O_4$	Fehler	Fehler
g	ccm	ccm	g	g	%
0,0160	30	15	0 0158	— 0,0002	— 1,25
0,0206	30	15	0,0208	+ 0,0002	+ 0,97
0,0317	30	15	0,0318	+ 0,0001	+ 0,32
0,0357	30	15	0,0357	0,0000	0,00
0,0524	60	20	0,0523	— 0,0001	— 0,19
0,0627	60	20	0,0623	— 0,0004	— 0,64
0,0681	60	20	0,0675	— 0,0006	— 0,88
0,0817	90	25	0,0810	— 0,0007	— 0,86
0,0918	90	25	0,0905	— 0,0013	— 1,42
0,0976	90	25	0,0958	0,0018	1,96
0,1101	90	25	0,1077	— 0,0024	— 2,18
0,1176	90	25	0,1142	— 0,0034	— 2,89

In der nächsten Versuchsreihe (Tab. VIII) wurden nur die Volumina für die Einwagen von 0,1004—0,1207 den Regeln entsprechend vergrößert, die übrigen Änderungen sind unsystematisch.

Tabelle VIII.

Angewandt $C_4H_4O_4$ g	Lösung ccm	0,1 n-KBr-Lösung ccm	Gefunden $C_4H_4O_4$ g	Fehler g	Fehler %
0,0059	20	5	0,0060	+ 0,0001	+ 1,70
0,0176	30	15	0,0180	+ 0,0004	+ 2,27
0,0285	30	15	0,0284	— 0,0001	— 0,35
0,0420	30	15	0,0416	— 0,0004	— 0,95
0,0494	30	15	0,0498	+ 0,0004	+ 0,81
0,0586	70	20	0,0588	+ 0,0002	+ 0,34
0,0699	70	20	0,0693	— 0,0006	— 0,86
0,0792	70	20	0,0776	— 0,0016	— 2,02
0,0870	70	40	0,0875	+ 0,0005	+ 0,58
0,1004	120	40	0,0997	— 0,0007	— 0,70
0,1080	120	40	0,1077	— 0,0003	— 0,28
0,1207	120	40	0,1197	— 0,0010	— 0,83

Die Vergrößerung der Volumina für die drei letzten Einwagen wirkt sich den Regeln entsprechend aus: der Br-Verbrauch ist größer und die Fehler sind kleiner geworden. Alle diese Bestimmungen sind mit systematischen und unsystematischen Fehlern behaftet. Wie wir im Abschnitt über die Fehlerquellen sehen werden, sind bei richtiger Ausführung eher positive als negative Fehler zu erwarten. Jedoch kann man ohne Rücksicht auf das Vorzeichen der Fehler die besten Bestimmungen zum Zwecke der Bestimmung der optimalen Volumverhältnisse wie folgt gruppieren:

	$C_4H_4O_4$ g	Lösung ccm	0,1 n-KBr-Lösung ccm
	0,0285	30	15
	0,0357	30	15
	0,0524	60	20
	0,0586	70	20
	0,1080	120	40
Summe:	0,2832	310	110

Man kann also annehmen, daß folgende Regel für die optimalen Volumina gilt: auf jedes *cg* Fumarsäure nehme man 10 *ccm* Lösung und 3 *ccm* 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung. Zur Nachprüfung dieser einfachen, in ganzen Zahlen ausgedrückten Regel wurde die nächste Versuchsreihe ausgeführt, deren Ergebnis in der Tab. IX zusammengefaßt ist.

Tabelle IX.

Angewandt $C_4H_4O_4$ g	Lösung ccm	0,1 n-KBr-Lösung ccm	Gefunden $C_4H_4O_4$ g	Fehler g	Fehler %
0,0097	10	3	0,0098	+ 0,0001	+ 1,03
0,0216	20	6	0,0216	0,0000	0,00
0,0300	30	9	0,0301	+ 0,0001	+ 0,33
0,0388	40	12	0,0390	+ 0,0002	+ 0,52
0,0521	50	15	0,0526	+ 0,0005	+ 0,92
0,0602	60	18	0,0606	+ 0,0004	+ 0,67
0,0691	70	21	0,0698	+ 0,0007	+ 1,01
0,0805	80	24	0,0812	+ 0,0007	+ 0,87
0,0918	90	27	0,0920	+ 0,0002	+ 0,22
0,1006	100	30	0,1013	+ 0,0007	+ 0,70
0,1111	110	33	0,1119	+ 0,0008	+ 0,72
0,1211	120	36	0,1219	+ 0,0008	+ 0,66

Die Daten der Tab. IX bestätigen die Richtigkeit unserer Annahme und der aufgestellten Regel. Der prozentuale Fehler liegt im ganzen unterhalb 1%, die Fehlerwerte sind positiv und zeigen keinen systematischen Lauf. Sie weichen demnach wesentlich von denen der zwei vorangehenden Versuchsreihen ab, in denen nach der Regel gearbeitet wurde, daß der entsprechende Br-Verbrauch bei unveränderlicher Anfangskonzentration an Br mit zunehmender Fumarsäure-Konzentration abnimmt.

Ein optimales Reaktionsgemisch muß also $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ m an Fumarsäure und $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n an Br sein.

Analysenvorschrift.

Erforderliche Lösungen: Etwa 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung und 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Stärkelösung.

Der Br-Verbrauch ist unabhängig von der Konzentration der Br-Lösung an KBr. Die Wahl der KBr-Konzentration ist nur von den Forderungen abhängig, daß die Änderung der Normalität an Br gering sein soll und daß dies mit der geringsten Menge von KBr erreicht werden soll. Diesen Forderungen entspricht die normale Konzentration an KBr, wie es sonst in der Bromometrie üblich ist. Jedoch kann man von der halogenometrischen Bestimmungsmethode der Fumarsäure die Genauigkeit, die eine bromometrische Bestimmung aufweist, nicht erwarten. Die Änderung des Br-Titers vor und nach einer 6fachen Fumarsäurebestimmung beträgt 0,10 bis 0,20 *ccm*/20,00 *ccm* Br-Lösung, und diese verursacht daher einen systematischen Fehler von 0,05 bis 0,10 *ccm*/20,00 *ccm* Br-Lösung. Weiter ist die Bromierung der Fumarsäure eine Zeitreaktion

und man muß den Fehler, welchen die Abkürzung oder Ausdehnung der Behandlung nach sich zieht, in Kauf nehmen.

Um den Dampfdruck des Broms zu vermindern, wurden die Br-Lösungen im Eisschrank aufbewahrt und in abgekühltem Zustande den Natriumfumaratlösungen zugesetzt.

Erforderliche Glas- und Meßgeräte. 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel. Geeichte Büretten von 25 und 50 *ccm*.

Ausführung der Bestimmung. Diese besteht aus der Titerstellung der Bromlösung, der Bromierung der Natriumfumaratlösung und der Rücktitration des dem unverbrauchten Brom äquivalenten Jods mittels $Na_2S_2O_3$.

Zwei Erlenmeyerkolben beschickt man mit je 50 *ccm* destilliertem Wasser und schaltet einen vor, den anderen hinter die Erlenmeyerkolben, welche die Analysenlösungen enthalten. Die letzteren werden durch Auflösen der Einwagen in möglichst wenig warmem Wasser und Neutralisieren mittels n-Natronlauge unter Zugabe von 1 Tropfen Phenolphthalein angesetzt. Die dabei auftretende rote Farbe läßt man durch Zugabe von 0,1 n-Salzsäure eben verschwinden. Das Volumen ist durch die Regel bestimmt, nach der man auf jedes *cg* Fumarsäure 10 *ccm* Wasser zusetzt. Man fettet die Glasstöpsel der Erlenmeyerkolben mit Vaseline ein. Nun folgt das Zusetzen der 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung in Zeitabständen von 4 min zu den einzelnen Versuchsproben, wobei die Auslaufzeit der Bürette mit einer Stoppuhr kontrolliert wird. Zu den Titerlösungen werden 20,00 *ccm* Br-Lösung, zu den Analysenlösungen auf jedes *cg* Fumarsäure 3,00 *ccm* Br-Lösung zugegeben, nachdem sie auf je 10 *ccm* Lösung je 1 kleinen Tropfen (etwa 0,025 *ccm*) von 0,1 n-Natronlauge erhalten haben. Nach Zusatz des genauen Volumens werden die Erlenmeyerkolben sofort mit den Glasstöpseln verschlossen; damit die Bromierung sich in ausreichender Weise vollzieht, werden die Analysenlösungen 2 Stdn. lang im Dunkeln aufbewahrt. Nach Ablauf der Bromierungszeit gibt man den Reaktionsgemischen der Reihenfolge nach alle 4 min mit Hilfe eines kleinen Trichters 10 *ccm* eisgekühlter etwa 0,1 n-Salzsäure zu, in der 1,5 *g* KJ aufgelöst wurde. Man wäscht den Trichter mit wenig Wasser nach, um etwa durch die entweichenden Bromdämpfe im Trichter ausgeschiedenes Jod mit der Hauptlösung zu vereinigen. Die letztgenannten Operationen müssen — um die Bromverluste auf einem Minimum halten zu können — rasch ausgeführt werden. Man wartet 10 min lang, bis auch das Brom in der Gasphase von der Jodwasserstoffsäure in der Lösung reduziert worden ist, und titriert das dem unverbrauchten Brom äquivalente Jod mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator.

Berechnung der Bestimmung. t = für die Titerstellung verbrauchte *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (Mittelwert von zwei Titrationen); Faktor der Bromlösung, f = t/20; a = *ccm* Bromlösung, welche zur Bromierung den Analysenlösungen zugesetzt wurden; b = *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, welche für die Rücktitration des Jods verbraucht wurden; 1,00 *ccm* 0,1 n-Bromlösung ist 0,0058 *g* Fumarsäure äquivalent. Die in der Einwage benutzte Menge der

Fumarsäure ist gleich 0,0058 (af — b) *g*.

Die für eine Bestimmung erforderliche Zeit beträgt 3 Stdn.

Fehlerquellen.

Die unsystematischen Fehler wurden nicht berücksichtigt, nachdem sie höchstwahrscheinlich kleiner sind als die systematischen und keine wirkliche Bedeutung hat.

Die systematischen Fehler rühren her:

1. von der Unsicherheit der Bromierungsdauer, welche dem Äquivalenzpunkt entspricht;

2. von der Änderung des Bromtiters während des Zusetzens der Bromlösung und

3. von dem Bromverlust während der Zugabe der HCl + KJ-Lösung.

Es wurde gefunden (Tab. III, S. 98), daß der Äquivalenzpunkt zwischen 1½ und 2 Stdn. erreicht wird. Die Konzentrationsverhältnisse wichen dabei wenig von den regelmäßigen ab, so daß dieses Ergebnis als allgemein gültiges angenommen werden kann. Bei der Wahl von 2 Stdn. für die Bromierungsdauer ist es wahrscheinlich, daß der Teilfehler (1) positiv ausfällt. Doch wurde bislang über den Einfluß der Temperatur auf die Bromierungsgeschwindigkeit nichts ausgesagt. Ist diese erheblich, so kann eine kleine Änderung der Raumtemperatur eine große Verschiebung der Lage des Äquivalenzpunktes nach sich ziehen.

Der Fehler infolge der Änderung des Bromtiters wurde im vorangehenden Abschnitt behandelt. Er beträgt 0,05—0,10 *ccm* bei 20,00 *ccm* Bromlösung.

Der letzte Teilfehler ist zahlenmäßig kaum auszudrücken. Der unvermeidliche Bromgeruch bei Zusetzen der Salzsäure + KJ-Lösung zeigt ihn an. Es könnte nur mit Hilfe einer besonderen Apparatur ausgeschaltet werden. Mit Rücksicht auf die Rücktitration ist dieser Fehlerbetrag auch positiv.

Der Sinn und die praktische Bedeutung einer halogenometrischen Bestimmung der Fumarsäure.

N. A. Lange und H. Kline[1]) geben eine acidimetrische Bestimmung der 3mal gereinigten Fumarsäure an, die genauere Werte ergibt als

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2709 (1922); vergl. diese Ztschrft. **64**, 65 (1924); **78**, 449 (1929).

die hier behandelte Methode. Doch kann sie in der Biochemie nicht angewendet werden, weil sie auf einer unspezifischen Reaktion beruht. Andere Methoden [Titration mittels Permanganatlösung[1])] leiden am gleichen Mangel, oder es wird bei ihnen die Bestimmung dadurch unsicher, daß nicht die Fumarsäure selbst, sondern der äquivalente Bestandteil eines Fumarats titriert wird [Rhodanmethode[2])]. Letzteres Verfahren verlangt eine peinlich genaue Trennung der Fumarsäure von allen anderen organischen Verbindungen, die mit Ag unlösliche Salze geben.

Die Bromierung der Fumarsäure ist aber unter den obwaltenden Umständen durchaus spezifisch, ihre Reaktion verläuft unter den festgelegten Bedingungen allein in einem stöchiometrischen Verhältnis und die Bromierungsgeschwindigkeit der nach den erforderlichen Trennungen noch anwesenden Verunreinigungen ist so unbedeutend, daß ihr Einfluß vernachlässigt werden kann.

Über die biochemische Anwendung der Methode wird an anderer Stelle berichtet.

Der Reaktionsmechanismus.

Schließlich war die Behauptung von Margosches und Hinner zu kontrollieren, ob die Reaktion in der Addition von Br und OH besteht und das Reaktionsprodukt Monobromäpfelsäure ist. Diese Frage war nur auf präparativem Wege zu entscheiden, welche Arbeit V. Bruckner freundlicherweise übernahm. Aus seiner Arbeit geht hervor, daß aus dem Reaktionsgemisch in erster Reihe die hochschmelzende Dibrombernsteinsäure isoliert und identifiziert werden kann. Die acidimetrische Bestimmung des reinen Präparats trug zur Bestätigung bei.

Nun wird die Bromierung der Fumarsäure stets durch die Entstehung von HBr begleitet, welcher Umstand einem reinen Additionsmechanismus widerspricht. Die acidimetrische Bestimmung des Rückstandes nach Abdestillieren des Äthers weist darauf hin, daß neben der Dibrombernsteinsäure eine zweite bromierte Substanz von kleinerem Molekulargewicht vorhanden ist. Die Bestimmung der Menge der entstandenen Bromwasserstoffsäure ergibt niedrigere Werte als die von Margosches und Hinner gefundenen; es besteht also die Möglichkeit der Anwesenheit eines zweiten Produkts.

Dieses könnte entweder die Bromfumarsäure oder die Monobromäpfelsäure sein.

Der Reaktionsmechanismus besteht demnach aus der primären Bildung der Dibrombernsteinsäure durch Addition von Br und aus der sekundären Bildung eines Substitutionsproduktes aus einem gewissen Teil der Dibrombernsteinsäure.

---

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **244**, 116 (1936). — [2]) J. M. Innes, Biochemical Journ. **30**, 2040 (1936).

Die Klärung dieser Frage ist bereits gemeinsam mit V. Bruckner in Angriff genommen worden.

Zusammenfassung.

Es wurden die praktischen und teilweise die theoretischen Grundlagen der halogenometrischen Bestimmung der Fumarsäure in wäßriger Lösung ohne Begleitsubstanzen entwickelt und erörtert.

Die Methodik der Ausarbeitung bestand hauptsächlich in dem Studium des Einflusses der sämtlichen Variablen auf den Bromverbrauch.

Es wurde eine Analysenvorschrift mitgeteilt, bei deren Einhaltung der Bestimmungsfehler kleiner als 1% ist.

Der Abschnitt über die Fehlerquellen macht es unwahrscheinlich, daß eine genauere Ausführung ohne Spezialapparatur möglich ist.

Der Sinn und die praktische Bedeutung der Erörterungen des angenommenen Falles der reinen, wäßrigen Lösung der Fumarsäure besteht darin, daß die eindeutig geklärte Bestimmungsmethode in einer angepaßten Form in der Biochemie verwendet werden soll.

Der wahrscheinliche Ablauf des Reaktionsmechanismus wurde angedeutet.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung der Josiah-Macy jr-Stiftung, New York, ermöglicht.

Den Herren Prof. A. Szent Györgyi und Privatdozent V. Bruckner spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus. Ersterer gab als Gastgeber die Möglichkeit zur Ausführung dieser Arbeit.

Eine Methode zur Bestimmung von β, β'-Dichlordiäthylsulfid.

Von

Dr. Lascar Buruiană.

[Eingegangen am 1. Februar 1937.]

Nachstehend beschreibe ich eine neue Methode zur Bestimmung von β, β'-Dichlordiäthylsulfid. Ein solches Verfahren ist ein Bedürfnis sowohl für die Bestimmung des Reinheitsgrades der verschiedenen Industrieprodukte als auch für die Bestimmung der Konzentration der für therapeutische Zwecke gebrauchten Lösungen. Ferner braucht man es bei physiologischen Untersuchungen, da auf Grund der Untersuchungen von F. E. Adair und H. J. Bagg[1]) und von I. Berenblum[2]) das Senfgas eine interessante Anwendung bei der Behandlung des Krebses gefunden hat. Außerdem habe ich bei meinen verschiedenen Unter-

[1]) Ann. Surgery **93**, 190 (1931). — [2]) Journ. Path. Bacteriol. **34**, 731 (1931).

suchungen festgestellt, daß das β, β'-Dichlordiäthylsulfid eine stark hypoglykämisierende Substanz ist[1]).

Die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden bezwecken die Bestimmung der Konzentration des in der Luft als Angriffsmittel verbreiteten Senfgases. Hierfür kennt man folgende Verfahren:

1. die Bestimmung mit seleniger Säure [M. Yablick, G. St. J. Perrott und N. H. Furman[2])],

2. die Methode der Absorption und Hydrolyse in 0,1 n-Natronlauge und Titration des entstandenen Chlors [A. B. Lamb und P. W. Carleton, zitiert nach F. Flury und F. Zernick[3])],

3. die Methode der Bestimmung des Schwefels nach Oxydation (M. Maxim).

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß sie nur wenig spezifisch sind. Zum Beispiel wird bei der Bestimmung des Schwefels nicht nur die Menge des im Senfgas enthaltenen Schwefels erfaßt, sondern der gesamte etwa vorhandene Schwefel.

Die Methode von W. F. Hollely[4]) würde meinem Zweck entsprechen. Sie beruht auf der Umsetzung des Senfgases mit Cuprochlorid zu einer unlöslichen Verbindung in einer Cuprochloridlösung von bekanntem Gehalt und der jodometrischen Bestimmung des überschüssigen Kupfers nach Entfernung des Komplexes Cupro-β, β'-Dichlordiäthylsulfid.

Obwohl ich diese Methode mit aller Vorsicht angewendet habe, gab sie stets negative Resultate. Ich habe das Senfgas nicht in Form der von Hollely erwähnten Komplexverbindung fällen können, das β, β'-Dichlordiäthylsulfid blieb vielmehr immer am Boden des Gefäßes als ölige Flüssigkeit zurück.

Bei meinen Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Senfgases habe ich schon festgestellt, daß dieses durch eine Reihe von Reagenzien, die unter dem Namen Alkaloidreagenzien bekannt sind, gefällt wird.

Natrium- oder Kalium-QuecksilberII-jodid ist von A. Valser[5]) im Jahre 1862 und von F. J. Mayer[6]) 1863 als Alkaloidreagens benutzt worden und deshalb unter dem Namen Mayer-Valser-Reagens bekannt. Dieses Reagens gibt mit kleinen Mengen Senfgas einen deutlichen weißgelben Niederschlag. Ich habe festgestellt, daß die Empfindlichkeit der Reaktion um so größer ist, je weniger freies Natriumjodid sich in dem Reagens befindet. Besonders eignet sich für die Fällung des Senfgases

[1]) L. Buruianã und Th. Stirbu, Arch. Veterinaria **25**, 160 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 266 (1920). — [3]) Schädliche Gase, S. 367 (1931). — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) **117**, 898 (1920). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **2**, 79 (1863). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **2**, 225 (1863).

das Reagens, das 24 Gewichtsprozent Natrium-QuecksilberII-jodid enthält. Es wird hergestellt, indem man 10 *g* Natriumjodid in etwa 70 *ccm* Wasser löst und dann die stöchiometrisch nötige Menge von QuecksilberII-jodid — etwa 14 *g* — hinzufügt. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist ebenso groß wie mit dem Reagens von A. Desgrez und A. Labat[1]) und dem von V. Grignard, G. Rivat und G. Scatchard[2]). Sind nur kleine Mengen Senfgas zugegen, so wird die Reaktion durch Erwärmen auf 40—50° C beschleunigt. Man bekommt dabei bereits sehr deutliche Niederschläge mit 0,05 *mg* Senfgas. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 0,03 *mg*; mit 1 *ccm* Reagens erhält man nach 5 min und bei 40° C noch eine charakteristische Trübung.

Das wie oben hergestellte Natrium-QuecksilberII-jodid kann also als Reagens zur Erkennung des Senfgases dienen. Es ist sehr beständig und braucht nach der Herstellung nicht filtriert zu werden. Außerdem ist der erzielte Niederschlag sehr leicht sichtbar, da das Reagens eine leicht gelbe Farbe besitzt.

Hinsichtlich seiner spezifischen Wirkung auf das Senfgas ähnelt das Reagens dem von Desgrez-Labat oder dem von Grignard-Rivat mit Cuprojodid. Es ist nämlich zu beachten, daß auch diese Reagenzien durch Alkaloide gefällt werden.

Ich habe das von mir angegebene Reagens zur quantitativen Bestimmung des Senfgases benutzt, wenn sich dieses in Mengen von mehr als 1 *mg* vorfand. Liegen kleinere Mengen vor, so muß man entweder die nephelometrische oder die chromometrische Methode anwenden; letztere scheint mit diesem Reagens gute Ergebnisse zu liefern.

Prinzip der Methode.

Eine bestimmte Menge einer alkoholischen Lösung des zu prüfenden Senfgases wird mit Natrium-QuecksilberII-jodid der angegebenen Zusammensetzung gefällt. Das Volumen des erhaltenen Niederschlags wird gemessen.

In ein Zentrifugierröhrchen mit einem in *cbmm* graduierten Hals gibt man 5 *ccm* des Natrium-QuecksilberII-jodid-Reagenses und fügt bis 1 *ccm* einer alkoholischen Senfgaslösung, die eine Konzentration von etwa 1—2 Gewichtsprozent hat, hinzu. Danach wird gut gemischt und 5 min bei 30—40° gehalten. Sofort tritt eine weiß-gelbe Trübung auf. Hierauf wird 15 min lang scharf zentrifugiert (5000—6000 Drehungen in der Minute).

Das Zentrifugieren wird so lange wiederholt, bis das Volumen des Niederschlags nicht mehr zunimmt. Gewöhnlich genügt einmaliges Zentrifugieren. Die Verbindung β, β′-Dichlordiäthylsulfid-Natrium-

[1]) G. Denigès, L. Chelle und A. Labat, Precis de chimie analytique, I, S. 211 (1930). — [2]) Ann. Chim. [9] 15, 5 (1921).

QuecksilberII-jodid wird in dem graduierten Hals in Form einer orangefarbigen, sehr viscosen und schleimigen Verbindung abgeschieden.

Ich habe festgestellt, daß ein gleichbleibendes Verhältnis zwischen der Menge des Senfgases und der des abgesonderten Produktes besteht. Die Kapazität des graduierten Halses kann verschieden gewählt werden, so daß die Bestimmung einer beliebigen Menge Senfgas möglich ist.

Die infolge von Hydrolyse oder Oxydation des Senfgases gebildeten Verbindungen werden mit diesem Reagens nicht gefällt. Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, daß die überstehende Flüssigkeit nach dem Zentrifugieren manchmal Opalescenz zeigt; diese rührt von kolloidalem Schwefel her, der bei der Zersetzung der zur Herstellung des Senfgases benutzten Ausgangsmaterialien durch Einwirkung von Wasser entsteht. Die Verwendung des Reagenses von Grignard und Rivat zur Fällung des Senfgases gab unbefriedigende Resultate während es — wie bereits gesagt — in qualitativer Hinsicht befriedigte. Die Menge des Niederschlags war kleiner und nicht homogen.

Saure Reaktion verzögert die Fällung des Senfgases mit Natrium-QuecksilberII-jodid-Reagens etwas, ohne aber die Menge des entstandenen Niederschlages zu beeinflussen. Alkohol in großen Mengen verhindert dagegen eine vollständige Fällung. Deshalb ist es gut, das Verhältnis 5:1 zwischen Fällungsreagens und Senfgas zu belassen.

Die Methode ist, wie die Beschreibung ergibt, sehr einfach, genau und rasch.

Berechnung: Um die Menge des gefällten Senfgases zu bestimmen, muß man das Zentrifugierröhrchen ein für allemal mittels einer bekannten Senfgaslösung eichen. Darin besteht eine gewisse Schwierigkeit, da man nur sehr schwer ein wirklich chemisch reines Senfgas findet. Auch das als rein empfohlene Senfgas muß erst gereinigt werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
R. Klockmann.

Potentiometrische Titration. Ein Verfahren zur elektrometrischen Titration von Thallium haben W. R. A. Hollens und J. F. Spencer[1]) ausgearbeitet: ThalliumIII-verbindungen lassen sich den Cuprisalzen entsprechend jodometrisch titrieren unter Verwendung von Thiosulfat (oder auch Natriumarsenit), folglich ThalliumI-verbindungen nach vorhergehender Oxydation mittels Chlors und nach Entfernung des

[1]) Analyst **60**, 672 (1935).

überschüssigen Oxydationsmittels. ThalliumI-chlorid wird hierbei so lange mit Chlor behandelt, bis völlige Lösung eingetreten ist; sodann wird zur Entfernung des überschüssigen Chlors ein Luftstrom durch die Lösung gesaugt, bis mit Kaliumjodid-Stärkepapier keine Reaktion mehr erfolgt. Die Lösung des ThalliumIII-salzes wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit 2 *g* Kaliumjodid versetzt, worauf die Titration des ausgeschiedenen Jods mittels Thiosulfats elektrometrisch oder auch (bei Konzentrationen von 0.004—0.2 n unter Verwendung von 10 *ccm* Chloroform je 25 *ccm*) colorimetrisch erfolgen kann. Zur Potentialmessung dient den Verfassern ein bimetallisches Elektrodensystem, an das eine Spannung von 15 mvolt angelegt wird [Prinzip von C.W. Foulk und A.T. Bawden[1]]; die Titration erfolgt analog der Jodbestimmung, wie sie bei der Kupferanalyse ebenfalls mittels bimetallischer Elektroden von M. E. Pring und J. F. Spencer[2]) angegeben ist. Die elektrometrische Bestimmung zeigt Analysenfehler von etwa 0.1%, die colorimetrische solche bis zu 0.5%. 0.002 n-Thalliumlösungen lassen sich elektrometrisch gleichfalls noch titrieren. Colorimetrisch ist jedoch bei diesen niedrigen Konzentrationen kein scharfer Endpunkt mehr zu erfassen. Essigsäure ist auch in höheren Konzentrationen auf das Analysenergebnis ohne Einfluß. Mineralsäure (5 *ccm* 2 n-Salzsäure oder Schwefelsäure je 25 *ccm* 0.1 n-$TlCl_3$-Lösung) verursacht einen noch erträglichen Fehler (0.3%). Zink (im Verhältnis 1:1) und Eisen (2.5:1) stören nicht; Kupfer wird quantitativ mittitriert, so daß die Möglichkeit besteht, aus der Summe von Tl und Cu einerseits, einer gesonderten Cu-Bestimmung andererseits auch hier das Thallium einwandfrei zu ermitteln. — Gleich vorzügliche Werte werden erhalten, wenn das ausgeschiedene Jod statt mit Thiosulfat elektrometrisch mit Natriumarsenit titriert wird. Es ist hierbei nur zu beachten, daß das erforderliche Bicarbonat erst zugegeben wird, nachdem das Jod in Freiheit gesetzt ist.

Zur potentiometrischen Kupfertitration mittels Sulfids hat J. Pinkhof[3]) die Quecksilberelektrode vorgeschlagen. Nach J. B. Iha[4]) kann für diese Bestimmung auch ein gewöhnlicher Platindraht als Indikatorelektrode dienen, ohne daß für diese Tatsache zunächst eine hinreichende Erklärung gegeben werden kann. Der Potentialsprung am Ende der Titration ist scharf ausgeprägt; nach dem Umschlag wird die Potentialeinstellung allerdings unbeständig, so daß sich die Kurve nicht weiter fortsetzen läßt. Die genaue Festlegung des Endpunkts wird jedoch hierdurch nicht berührt. *Arbeitsvorschrift:* 25 *ccm* Analysenlösung, die bis zu 300 *mg* $CuSO_4$ enthalten dürfen, werden mit 1 *ccm* etwa 0.4 n- (im Original: 0.38 n-) Essigsäure versetzt. Kleinere oder größere Mengen Essigsäure bedingen einen Analysenfehler; als Abweichungen werden für 0, 2, 3, 4, 5 *ccm* 0.38 n-Essigsäure je 25 *ccm* Volumen —0.8, —0.7,

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926); Analyst **51**, 539 (1926); vergl. diese Ztschrft. **86**, 260 (1931). — [2]) Analyst **54**, 509 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 135 (1930). — [3]) Dissertation, Amsterdam 1919; vergl. diese Ztschrft. **63**, 102 (1923); **73**, 50 (1928). — [4]) Journ. Indian Chem. Soc. **10**, 643 (1933).

+1,1, +1,6, +2,0% angegeben (Sonderversuche über den Einfluß von gleichzeitig vorhandenem Natriumacetat, also Bestimmungen in gepufferter Lösung, sind in einer weiteren Arbeit beschrieben, über die anschließend berichtet wird). Keinesfalls dürfen freie Mineralsäuren zugegen sein, durch welche grobe Fehler verursacht werden. In diesem Fall ist es erforderlich, zuerst mit Natronlauge zu neutralisieren. Als Titrierelektrode verwendet Iha einen Platindraht von 3 *mm* ∅, gegengeschaltet wird die übliche Kalomelelektrode. Besondere Beachtung ist der Herstellung und der Behandlung der Reagenslösung zu schenken. Das Natriumsulfid wird zweckmäßig nach einer von H. Böttger[1]) angegebenen Vorschrift frisch dargestellt und in der erforderlichen Menge frisch destillierten Wassers gelöst, worauf die Einstellung erfolgen kann. Am besten geschieht dies durch Titration einer bekannten Kupferlösung (hergestellt durch Auflösen von reinem Kupfer) oder auch nach der Methode von F. P. Treadwell und C. Mayr[2]). Soll die Sulfidlösung nicht sogleich verwendet werden, so empfiehlt es sich, sie in ähnlicher Weise wie TitanIII-lösungen unter Wasserstoffatmosphäre aufzubewahren. Allerdings ändert sich in den ersten 48 Stdn. der Titer selbst unter Wasserstoff noch etwas, bleibt dann aber für mindestens 3 Wochen konstant. Hierauf ist bei der Einstellung der Lösung Rücksicht zu nehmen.

C. Prasad und J. B. Iha[3]) untersuchen den Verlauf der gleichen Kupfertitration, wenn die Probe nicht mit freier Essigsäure versetzt, sondern mittels Essigsäure-Acetat-Puffers auf bestimmte p_H-Werte gebracht wird. Die richtigsten Analysenwerte sollen bei p_H-Werten von 3 bis 6 erhalten werden. Eine Reihe von Belegzahlen zeigt bis zu 0,8% Abweichung vom Sollwert. [So bestechend die erzielte Vereinfachung erscheinen mag, darf doch nicht übersehen werden, daß sich bereits 1911 P. Dutoit und G. v. Weisse[4]) zur Kupfertitration mittels Sulfids einer (schwach polarisierten) Platinelektrode bedient und genaue Vorschriften hierfür angegeben haben, die sich in wesentlichen Punkten mit denen von Iha decken. Die Mängel des Verfahrens liegen in der genauen Einhaltung empirischer Vorschriften: die Ihasche Arbeit kann aber gerade in diesem Punkt nicht den Eindruck vermitteln, daß gegenüber Dutoit und v. Weisse ein Fortschritt erzielt ist. Auch die Befunde der 2. Mitteilung können bei kritischer Betrachtung nicht befriedigen. Wie ist es beispielsweise zu erklären, daß hier die ganze

[1]) Ann. der Chem. **223**, 335 (1884); 14 *g* Natriumhydroxyd in Stangen werden in 20 *g* Wasser gelöst; diese Lösung wird mit 50 *g* 96%igem Alkohol versetzt und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt, bis sie ungefähr klar ist. Nun wird eine Lösung von 14 *g* Natriumhydroxyd in 20 *g* Wasser hinzugegeben, worauf die Verbindung $Na_2S \cdot 5\,H_2O$ sofort auskrystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und unter Alkohol aufbewahrt. Vor dem Gebrauch werden sie nochmals mit Alkohol etwas abgewaschen. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **92**, 127 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917). Sulfid wird in saurer Lösung mit Brom oxydiert, das überschüssige Brom zurücktitriert. — [3]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 1 (1935). — [4]) Journ. de Chim. Phys. **9**, 578 (1911); vergl. diese Ztschrft. **63**, 102 (1923). Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 138 (1932).

Spanne zwischen den p_H-Werten 3 und 6 das Analysenergebnis praktisch nicht beeinflußt, während oben schon wenige *ccm* verdünnte Essigsäure — entsprechend Schwankungen des p_H-Wertes von höchstens 0.3 — Fehler von mehreren % verursachen? R. Kl.]

Zur Nebeneinanderbestimmung von Sulfid-, Chlorid- und Rhodanid-Ionen titrieren J. Bursuk und A. M. Zanko[1]) zunächst in ammoniakalischer Lösung (10 *ccm* Ammoniak — 5 *g* Bariumnitrat je 100 *ccm* Analysenvolumen) bis zum Sprung, der der vorhandenen Menge Sulfid entspricht. Darauf wird die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und in üblicher Weise bis zum Auftreten des Chlorid-, bezw. Rhodanidsprunges austitriert. Als Elektrode dient eine gewöhnliche Silberelektrode, als Stromschlüssel ein mit Kaliumnitrat gefüllter Heber.

Unterphosphorsäure läßt sich nach W. Jung[2]) potentiometrisch mit Silbernitrat direkt titrieren. Daß diese Bestimmung auch in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure möglich ist, weisen W. Grundmann und Ruth Hellmich[3]) nach. Erforderlich ist eine schwach alkalische Lösung, wie sie mit Hilfe von Acetat bei schwacher Bläuung von Bromthymolblau erhalten wird. Bei Gegenwart von phosphoriger Säure muß die Titration möglichst schnell ausgeführt werden, wofür den Verfassern die Verwendung eines Zwillingsröhrenpotentiometers nach W. Hiltner[4]) besonders empfehlenswert erscheint. Als Indikatorelektrode dienen Silberhalogenid-, vorzugsweise Silberjodidelektroden (Elektroden 2. Art). Der Endsprung ist deutlich ausgeprägt (auffällig erscheint allerdings eine sehr starke Unsymmetrie des Potentialgangs, die eine eindeutige Auswertung erschweren muß. R. Kl.). Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid und Rhodanid werden vor dem Subphosphat abtitriert und stören nicht. Orthophosphat, das aus Gründen der Löslichkeit seines Silbersalzes erst nach dem Subphosphat titriert wird, bewirkt lediglich eine Abflachung des Subphosphatsprungs. Keinesfalls dürfen dagegen Hypophosphite zugegen sein. Nach den Belegzahlen ist auch in Gegenwart von Phosphat und Phosphit, ebenso von Halogenid, Cyanid und Rhodanid, eine Genauigkeit auf einige Zehntel-Prozent zu erzielen.

Einen zweifachen Vorteil bieten potentiometrische Säure-Basen-Titrationen dadurch, daß sie mittels des Kurvenwendepunktes neben dem gesuchten analytischen Wert zugleich Umschlagspotential und -p_H-Wert zu ermitteln gestatten[5]). Die Kenntnis des letzteren Wertes ermöglicht es, geeignete Indikatoren nicht nur für „neue" Probleme, sondern auch für solche Aufgaben anzugeben, die seither an der beschränkten Zahl gebräuchlicher Titrierindikatoren scheitern mußten. Dem gleichen Zweck können auch Einzel-p_H-Messungen am Sättigungspunkt, potentio-

[1]) Ber. ukrain. wiss. Forsch.-Inst. physik. Chem. **4**, 83 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3167 (1935). — [2]) Dissertation, Berlin 1931. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **143**, 100 (1935). — [4]) Chem. Fabrik **6**, 111 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 49 (1933). — [5]) Verfeinerung durch Rechnung: Fr. L. Hahn und R. Klockmann, Ztschrft. f. physik. Chem. A **157**, 209 (1931).

metrische wie colorimetrische, dienen. Sie setzen allerdings genau äquivalente Säure-Basen-Mischungen voraus, die durch Einwägen wiederum nur bei genau bekannten Gehaltswerten hergestellt werden können.

Für p-Oxybenzoesäure findet beispielsweise I. M. Kolthoff[1]) am ersten Salzpunkt nach verschiedenen Methoden (colorimetrisch, elektrometrisch, durch Rechnung aus den bereits bekannten Dissoziationskonstanten) einen p_H-Wert von 6,8 bis 7,0. Hiernach ist ohne weiteres verständlich, wenn Kolthoff bei Verwendung des von A. Osol und M. Kilpatrick[2]) zunächst vorgeschlagenen Phenolphthaleins (je nach Indikatorkonzentration) 2 –10% zuviel Lauge verbraucht. Dagegen läßt Bromthymolblau mit einem Umschlagsgebiet von 6,0 bis 7,6 richtige Werte erwarten, wenn auf den dem p_H-Wert von 6,8 entsprechenden grünen Farbton titriert wird. Die Belegzahlen zeigen eine Titriergenauigkeit von etwa 0,3% und bestätigen damit die Brauchbarkeit dieses Indikators. Äquivalente Mischungen von p-Oxybenzoesäure und Essigsäure, wie sie bei V. K. La Mer und J. Greenspan[3]) vorliegen, zeigen am Endpunkt einen p_H-Wert von 6,95, d. h. gegenüber der reinen p-Oxybenzoesäure eine nur geringe Verschiebung, die auf den Einfluß der etwas schwächeren Essigsäure zurückzuführen ist. Beim Titrieren auf den veränderten Farbton läßt sich auch diese Mischung als Summe bestimmen.

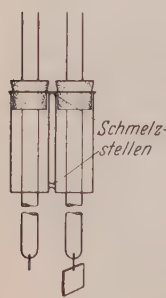


Abb. 24.

Von der Möglichkeit, geeignete Farbindikatoren auf Grund einer potentiometrischen Vortitration auszuwählen, machen auch H. Leonhardt, W. Moeser und der Berichterstatter[4]) Gebrauch. Bearbeitet werden: Pyridin, Gallussäure, Glycerophosphate, Kakodylat, Monomethylarsenat. Über die vorwiegend colorimetrischen Einzelheiten wird in anderem Zusammenhang zu berichten sein.

Eine praktische Vorrichtung zur gleichzeitigen Befestigung zweier Elektroden bei potentiometrischen Titrationen, p_H-Messungen u. ä. beschreibt M. L. Herzog[5]). Sie besteht aus zwei auf 32 *mm* Länge abgeschnittenen Reagensgläsern von je 12,5 *mm* ∅, die durch zwei Schmelzstellen miteinander verbunden sind. Die Elektroden werden einfach mittels Gummistopfen eingesetzt; sie können deshalb auch besonders leicht ausgewechselt werden. Alle Einzelheiten gehen aus Abb. 24 hervor.

Automatischen Bürettenschluß am Titrationsendpunkt erzielen W. E. Shenk und F. Fenwick[6]) mittels eines in die Lösung tauchenden Bimetall-Elektrodensystems (zweckmäßig Platin-Wolfram).

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 973 (1935). — [2]) Privatmitteilung an I. M. Kolthoff. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1492 (1934). — [4]) Pharm. Ztg. **80**, 345 (1935); E. Mercks Jahresbericht **50**, 155 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 47 (1935). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 194 (1935).

Die in der Äquivalenzgegend sprunghaft anwachsende Potentialdifferenz zwischen den Elektroden reicht unter Zwischenschaltung eines Röhrengeräts aus, beim Überschreiten bestimmter mVolt-Beträge, die für die einzelnen Titrationen jeweils besonders einzustellen sind, einen Elektromagneten unwirksam zu machen; eine entgegengesetzt wirkende Feder kann dann ein über die Bürettenspitze gezogenes Schlauchstückchen zuquetschen. Gutes Rühren und hinreichend langsames Zulaufenlassen der Titrierlösung ist für einwandfreies Funktionieren Voraussetzung. Einzelheiten über Aufbau, Schaltung und Handhabung müssen in der Originalarbeit eingesehen werden. Als Beleg für die Brauchbarkeit der Vorrichtung ist eine Reihe von Analysenwerten der Titrationen: $Fe^{\cdot\cdot}$ mit Cr_2O_7'', Cr_2O_7'' mit $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ mit $[Fe(CN)_6]''''$ angegeben. Die Abweichungen, die in der Einzelbestimmung bis zu 0,21 *ccm* (= 1%), im Mittel aller Zahlen 0,10 *ccm* betragen, stehen allerdings in keinem günstigen Verhältnis zu dem immerhin nicht einfachen und im Betrieb vermutlich auch etwas empfindlichen Gerät.

Die Verzögerung des Potentialsprungs bei der Titration von Halogeniden mit Silbernitrat wird von J. E. Orlow[1]), von anderen Faktoren abgesehen, auf die Bildung von Solen negativ geladener Halogensilberteilchen zurückgeführt, die vermöge ihrer Ladung durch Anziehung von Silber-Ionen das Potential der Silberelektrode nach der unedlen Seite hin verschieben. Die Silber-Ionen werden in Freiheit gesetzt, sobald eine Koagulation der Sole herbeigeführt wird; hierin liegt die Erklärung dafür, daß es möglich ist, durch Elektrolytzusatz eine Verzögerung des Potentialsprungs zu vermeiden. (Ohne Kenntnis der Originalarbeit kann schwer beurteilt werden, in welchem Umfang der Verfasser den Zusammenhang zwischen Koagulation des Silberhalogenidsols und Endpunktsverzögerung exakt belegt. Es könnte eingewendet werden, daß eine Koagulation bekanntlich auch beim Überschreiten des Titrationsendpunktes durch das zugesetzte Silber-Ion selbst eintritt [„Endfällung" nach A. Lottermoser[2])], und zwar im allgemeinen für Silberjodid-Sole schärfer und vollständiger als für Silberbromid-Sole. Trotzdem lassen sich Bromide, sofern sie für sich allein vorliegen, grundsätzlich ebenso „richtig" titrieren wie Jodide! R. Kl.).

Aus den Veränderungen, welche die Potentialkurven elektrometrischer Titrationen von Aminosäuren beim Übergang von wäßrigen zu 90%-alkoholischen Lösungen erfahren, sucht A. Neuberger[3]) Schlüsse darauf zu ziehen, ob der Neutralteil des Ampholyten in Form eines ungeladenen Moleküls $H_2N \cdot R \cdot CO_2H$ oder eines Zwitter-Ions $^{\cdot}H_3N \cdot R \cdot COO'$ vorliegt. Auf die theoretisch-chemische Seite der recht bemerkenswerten Überlegungen, die zugleich eine Übertragung des Säurebegriffs von J. N. Brönsted[4]) auf Ampholyte darstellen, kann in

[1]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1933, S. 213; durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 987 (1934). [2]) Journ. f. prakt. Chem. **72**, 39 (1905); vergl. diese Ztschrft. **70**, 384 (1927); **87**, 208 (1932). [3]) Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B. **115**, 180 (1934). [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 718 (1923); vergl. diese Ztschrft. **69**, 194 (1926).

diesem Bericht nicht ausführlich eingegangen werden[1]). Für den Analytiker ist die Feststellung wesentlich, daß bei jeder Titration in stark alkoholischer Lösung das p_H-Gebiet eine gewisse Verbreiterung und der Potentialsprung der Aminogruppe bei „Zwitter-Ionenampholyten" eine Verstärkung erfährt, die dann ihrerseits eine Erhöhung der Analysengenauigkeit dieser Aminosäuren bedingt (vergl. hierzu auch die Abb. 25). Zur praktischen Durchführung ist folgendes zu bemerken: Bei Titrationen in alkoholischem Medium ist darauf zu achten, daß der Wasserstoffstrom vor dem Eintritt in das Titriergefäß mit dem Lösungsmittel gesättigt sein muß, um eine Verdunstung der alkoholischen Flüssigkeit und damit eine Konzentrationsänderung einerseits, eine Temperaturerniedrigung andererseits zu vermeiden. Man wird ihn also zunächst eine mit dem Lösungsmittel beschickte Waschflasche passieren lassen. Als Vergleichselektrode kann unbedenklich die übliche wäßrige Kalomelelektrode Verwendung finden, die sogar bessere Potentialwerte ergibt als eine Elektrode mit wäßrig-alkoholischem Elektrolyten. Merkliche Berührungspotentiale zwischen wäßriger und alkoholischer Flüssigkeitsschicht sind nach Sonderversuchen des Verfassers nicht zu befürchten. [Die in der Arbeit mitgeteilten Befunde bestätigen und veranschaulichen die Grundlagen der Aminosäuretitration nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[2]).]

[1]) Über die Grundlagen sei nur soviel mitgeteilt, daß die Systeme $^+H_3N \cdot R \cdot CO_2H \rightleftarrows H_2N \cdot R \cdot CO_2H \rightleftarrows H_2N \cdot R \cdot CO_2^-$ einerseits und $^+H_3N \cdot R \cdot CO_2H \rightleftarrows {}^+H_3N \cdot R \cdot CO_2^- \rightleftarrows H_2N \cdot R \cdot CO_2^-$ andererseits ihres verschiedenen Ladungszustandes wegen einen verschiedenartigen Einfluß des dissoziationsvermindernden Alkohols auf die Potentialwerte der Lösung und damit auch auf das Gesamtbild der Titrationskurve

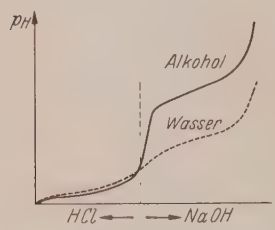


Abb. 25.

Titrationskurven eines Molekülampholyten (Aminobenzoesäure).

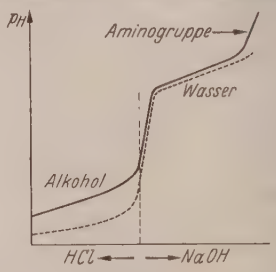


Abb. 26.

Titrationskurven eines Zwitter-Ionenampholyten (Glykokoll).

erwarten lassen; der Verfasser verzichtet zwar darauf, die Effekte thermodynamisch genau zu erfassen; doch decken sich seine qualitativen Voraussagen vorzüglich mit dem experimentellen Befund, nach dem sich in der Reihe der untersuchten Ampholyten tatsächlich zwei deutlich verschiedene Arten von Kurvenänderungen beobachten lassen (schematisch in den Abb. 25 und 26 dargestellt). Die Mehrzahl der von Neuberger titrierten Aminosäuren — Glykokoll, Alanin, Lysin, Arginin u. a. — verhält sich der Abb. 26 entsprechend, allein die Aminobenzoesäuren scheinen ebenso unverkennbar dem Molekültyp (Abb. 25) anzugehören. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 2988 (1921); vergl. diese Ztschrft. **64**, 458 (1924).

In diesem Zusammenhang muß eine Reihe ähnlicher Untersuchungen von H. Baggesgaard-Rasmussen und F. Reimers[1]) erwähnt werden, die (allerdings bei colorimetrischer Endpunktsermittlung) gleichfalls den Einfluß eines alkoholischen Mediums auf Säure-Basen-Titrationen zum Gegenstand haben. Die Arbeiten sind im wesentlichen auf die Bestimmung von Alkaloiden abgestellt. Das grundsätzlich Wichtige ist in einem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen weiteren Beitrag des einen Verfassers [B.-R.[2])] nochmals anschaulich wiedergegeben, so daß auf diese Stelle verwiesen werden kann.

R. Klockmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. D. Brzeziner.

Alkalien. Ammonium. N. A. Tananajew und A. A. Budkewitsch[3]) benutzen den NH_4-Nachweis mit Neßlers Reagens als Tüpfelnachweis: Man versetzt die Lösung mit Lauge und filtriert beim Auftreten eines Niederschlags 1 Tropfen der Lösung durch eine Capillare auf Filtrierpapier. Beim Betupfen mit Neßler-Reagens tritt die bekannte Gelbbraunfärbung auf, falls mindestens 0,3 γ NH_4 in Mikrotropfen von 0,002 *ccm* vorhanden sind. Enthält die Lösung viel Blei, Quecksilber oder Silber, so gibt man auf das Filtrierpapier 1 Tropfen 2 n-Lauge, dann 1 Tropfen Lösung und nochmals 1 Tropfen Lauge. Bestreicht man nun den Fleck kreuzweise mit einer Capillare, die Neßler-Reagens enthält, so bildet sich am äußeren Rande eine gelbe Zone. Schwefelwasserstoff muß vorher durch Einengen mit Salzsäure entfernt werden. In Fortsetzung seiner Arbeiten über Mikroalkalimetrie[4]) beschreibt J. Mika[5]) die Mikrobestimmung des Ammoniums. Das Ammonium wird mit reinstem Natriumhydroxyd im Vakuum bei mäßigem Erhitzen und unter Durchleiten von Luft in Borsäure übergetrieben. Bei dieser Methode kann die Apparatur mittels Gummiverbindungen hergestellt werden. Man destilliert bis zum Eintrocknen der Probe und titriert das Destillationsprodukt unmittelbar alkalimetrisch.

Kalium. Zum Kaliumnachweis schlagen A. W. Clark und C. O. Willits[6]) das Dinatriumsalz der 2,4-Dinitro-1-naphthol-sulfosäure (Naphtholgelb S) vor, das zwar Kalium nur bis zu einer Grenzkonzentration von 1:2500 nachzuweisen gestattet, aber mit Ammoniumsalzen bis zu 80 *mg* NH_4 in 10 *ccm* keine Fällung gibt. Bei mehr als 10fachem Natriumüberschuß ist die Krystallisation allerdings erheblich verzögert und 25 Teile Natrium auf 1 Teil Kalium verhindern jegliche Fällung.

[1]) Dansk Tidsskr. Farmaci **7**, 164, 225 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 199 (1935); Dansk Tidsskr. Farmaci **9**, 253 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **105**, 269 (1936). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 362 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 511 (1936). — [4]) Diese Ztschrft. **101**, 270 (1935). — [5]) Mitt. berg-hüttenm. Abt. Univ. Sopron **7**, 92 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2180 (1936). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 209 (1936).

Man verwendet eine 50° warme, 2%ige Reagenslösung. Vermischt man 3 *ccm* Reagens und 10 *ccm* Analysenlösung, so erscheint bei Zimmertemperatur ein Niederschlag innerhalb von 65 min, wenn mehr als 0,79 *mg* Kalium im *ccm* vorhanden sind. Mit einer 5%igen Lösung kann man bei gleichem Mischungsverhältnis nach 20 min noch 0,39 *mg* K/*ccm* nachweisen. (Derartig genaue Angaben: 65 min und 0,79 *mg* usw. sind bei Versuchen solcher Art abzulehnen. C. M.).

Die direkte Fällung des nur in sehr kleiner Konzentration vorliegenden Kaliums (z. B. im Flußwasser) mit Natriumkobaltinitrit ist nicht empfindlich genug, auch wenn man nach dem Vorschlag von F. H. L. Taylor[1]) in alkoholischer Lösung arbeitet. R. J. Robinson und G. L. Putnam[2]) fällen daher als Kalium-Silber-Kobaltinitrit[3]) und bestimmen dann das Nitrit auf colorimetrischem Wege nach der bekannten Grießschen Methode. Bei der Prüfung der bisherigen Methoden stellten die Verfasser fest, daß die colorimetrische Bestimmung genauer wird, wenn man nicht, wie üblich, die Sulfanilsäure und das α-Naphthylamin getrennt zugibt, sondern wenn die beiden Reagenzien vorher gemischt werden. (Die Mischung hält sich im Dunkeln etwa 2 Wochen). Sie fanden ferner, daß das störende Ausfallen rotbrauner Niederschläge durch 10% Essigsäure verhindert wird, und daß sowohl in der Vergleichslösung als auch in der Analyse das Verhältnis von Essigsäure und Acetat möglichst gleich sein muß. Unter diesen Verhältnissen gilt das Beersche Gesetz im Bereich von 0,0001—0,0010 *mg* NO_2/*ccm* entsprechend 0,02 bis 0,2 γ K/*ccm*. Das Verfahren von J. Tischer[4]) (Abzentrifugieren des Kaliumkobaltinitrit-Niederschlages, Lösen desselben in Natronlauge und Nitritbestimmung nach Grieß) läßt das Kalium nur bis herab zu etwa 0,1 *mg* K/*ccm* sicher erfassen. Fällt man in 30% Alkohol enthaltender Lösung und kühlt auf etwa 5° ab, so lassen sich noch 3 γ Kalium/*ccm* ausfällen. Benutzt man jedoch Silberkobaltinitrit, so sind noch 2 γ/*ccm* sicher quantitativ zu bestimmen. Die etwa 1% Silbernitrat enthaltende Reagenslösung stellt man her, indem man 25 *g* Natriumkobaltinitrit und 50 *g* Natriumnitrit in 150 *ccm* Wasser löst, 2 *g* Silbernitrat in 5 *ccm* Wasser zufügt, auf 200 *ccm* auffüllt und mit 2 *ccm* Eisessig ansäuert. Man leitet 5 min lang Luft hindurch, läßt 12 Stdn. bei 4—6° stehen und filtriert. Die bis zu 2 Wochen haltbare Vorratslösung zentrifugiert man vor dem Gebrauch. Zur Durchführung einer Analyse versetzt man 1 *ccm* der Kaliumlösung mit 1 *ccm* der Reagenslösung, läßt 2—3 Stdn. bei etwa 5° stehen und zentrifugiert 15 min lang bei 3000 T/min. Man hebert dann ab, wäscht einmal mit 5 *ccm* eiskaltem Wasser, dann mit 5 *ccm* 60%igem Aceton, schließlich mehrfach mit 99,5%igem Aceton unter jedesmaligem 5—10 min langem Zentrifugieren. Dann wird der Niederschlag im Wasserbad in 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge gelöst, Grießsches Reagens wird hinzugefügt und die Probe mit einer gleichartig behandelten Standardlösung verglichen. Der Niederschlag, der im Durchschnitt etwa

[1]) Journ. of Biol. Chem. **87**, 27 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 211 (1936). — [3]) O. Lutz, diese Ztschrft. **59**, 145 (1920). — [4]) Biochem. Ztschrft. **238**, 118 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 75 (1932).

nach der Formel $K_{1,35}\ Ag_{1,65}\ [Co(NO_2)_6]$ zusammengesetzt ist, wechselt etwas in seiner Zusammensetzung; deshalb soll nur ein geringer Silberüberschuß zur Ausfällung von etwa vorhandenem und störendem Chlorid angewendet werden und die Vergleichslösung ebensoviel Silber enthalten. Ist das zu untersuchende und zweckmäßig etwa 0,05 n-essigsaure Wasser nicht sehr weich, so ist außerdem zur Verdünnung der Vergleichslösung ein künstlich zusammengesetztes Wasser mit möglichst ähnlichem Gehalt an Härtebildner usw. anzuwenden. Die Verfasser geben an, daß trotz dieser vielerlei Vorsichtsmaßnahmen die Analysen rascher auszuführen seien, als wenn man die Wasserproben eindampfen würde.

Natrium. Zur colorimetrischen Mikrobestimmung des Natriums fällt A. Elias[1]) das Natrium mit Magnesium-Uranylacetat aus, läßt die Fällung 24 Stdn. stehen, versetzt dann mit dem gleichen Volumen Alkohol und filtriert 20 min später ab. Der Niederschlag wird dann so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat keine Färbung mehr mit Natriumsalicylat gibt; dann wird er in destilliertem Wasser gelöst und die Lösung auf 50 *ccm* aufgefüllt. 5 *ccm* dieser Lösung werden nunmehr mit 5 *ccm* einer 2%igen Natriumsalicylatlösung versetzt, worauf die auftretende Färbung mit einer entsprechend behandelten Probe bekannten Natriumgehaltes verglichen wird. Ähnlich wie in der eben erwähnten Arbeit setzt bekanntlich auch E. Kahane[2]) zur raschen Abscheidung des Tripelacetates Alkohol zu und wäscht mit dem alkoholischen Reagens aus. A. Krassilchik[3]) konnte allerdings nach dieser Methode keine günstigen Ergebnisse erzielen. Er fällt daher zwar mit dem alkoholischen Reagens (Darstellung: Man löst in der Wärme 32 *g* Uranylacetat in 425 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Eisessig auf und fügt dann 100 *g* Magnesiumacetat und 500 *ccm* 95%igen Alkohol zu. Wegen der allmählichen Veresterung des Alkohols stelle man keinen größeren Vorrat dieser Lösung her!) aus, wäscht aber dann den erhaltenen Niederschlag mit dem ursprünglichen wäßrigen Reagens nach Blanchetière aus. Nach den Erfahrungen von A. Krassilchik sind außerdem noch folgende Punkte zu beachten, wenn man auf Grund des Faktors 0,015 gute Natriumwerte erhalten will: Durch Zufügen von festem Natriumtripelacetat sind Reagens und Waschflüssigkeit stets daran gesättigt zu halten; außerdem ist auf Temperaturkonstanz dieser Lösungen Wert zu legen. Das Fällungsreagens soll nicht langsam, sondern in einem Guß zugesetzt werden, damit kein Natriumüberschuß vom Niederschlag eingeschlossen werden kann. Ein großer Reagensüberschuß beschleunigt die quantitative Abscheidung; ferner soll man im allgemeinen bei gelegentlichem Rühren etwa $^1/_2$ Stde. stehen lassen. Nach dem Zentrifugieren soll die überstehende Flüssigkeit abgegossen und das Filter durch Waschen mit Blanchetière-Reagens von den Begleitstoffen befreit werden, ehe man den Natriumniederschlag aufs Filter bringt. Nach 3—4maligem Auswaschen mit Blanchetière-Reagens soll nur

[1]) An. Soc. cient. argent. **23**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 139 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 326 (1931). — [3]) Compt. rend. **203**, 78 (1936).

einmal mit etwa 8 *ccm* 95%igem Alkohol, dann 2—3mal mit Alkohol, der mit Natriumtripelacetat gesättigt ist, ausgewaschen werden. Schließlich wäscht man mit Äther nach und trocknet bei 105°. C. Mahr.

Aluminium. A. K. Babko[1]) untersuchte im Hinblick auf die colorimetrische Aluminiumbestimmung die Eigenschaften des Tonerde-Alizarinlackes, bezw. der beim Überschuß des Alizarins auftretenden Verbindungen $Al(Alizarin)_3$ und $Al_2(Alizarin)_3$. Im Referat wird keine analytische Auswertung der Untersuchungsergebnisse erwähnt. In einer Arbeit über die Tonerdebestimmung in Manganerzen gibt M. Sekino[2]) an, daß die Fällung des Aluminiums als basisches Acetat nur bei einem p_H-Wert von 5,2—5,6 quantitativ ist. Unter diesen Bedingungen wird kein Mangan mit ausgefällt. C. Mahr.

Die Bestimmung von Sulfat und Chlorid nehmen M. B. Rane und K. R. Apte[3]) in der Weise vor, daß sie in der genau neutralisierten Lösung zuerst das Chlorid mit eingestellter Silberacetatlösung und Fluorescein als Indikator bestimmen und dann nach dem Verfahren von A. W. Wellings[4]) das Sulfat, ebenfalls unter Verwendung von Fluorescein als Adsorptionsindikator, mit Baritlauge titrieren. Dabei ist allerdings der Farbumschlag von Gelb nach Rosa bis Orange nicht durch das Sulfat, sondern durch das mit dem Baritüberschuß ausfallende Hydroxyd bedingt, weshalb nach M. P. Venkatarama Iyer[5]) die Methode bei Anwesenheit von Cu, Al, Fe, Zn u. a. Elementen nicht anwendbar ist. C. Mahr.

Halogene. Die von I. M. Kolthoff erstmalig angegebene Methode zur Trennung von Chlorid und Bromid mittels Kaliumbijodats ist nach L. Martini[6]) nicht anwendbar, wenn die Menge des Bromids unter etwa 7—8 *mg* sinkt.

Bromidbestimmung. Die in einer früheren Arbeit von F. Sierra und F. Burriel[7]) beschriebene Silbertitration mittels Jodidlösung unter Anwendung von Benzidin als Indikator läßt sich nach F. Burriel[8]) auch für die Bromidtitration, jedoch nicht zur Chloridbestimmung anwenden. Die Vorschrift der ersten Arbeit lautet: 20 *ccm* der Silbersalzlösung werden mit 1 *ccm* 5%iger Kupfernitratlösung und 10 Tropfen einer aus Benzidinacetatlösung und einem gleichen Volumen gesättigter Natriumsulfatlösung hergestellten Aufschlämmung von Benzidinsulfat (bei nur 0,01 n- und schwächeren Silberlösungen statt dessen mit 5 *ccm* essigsaurer 0,4%iger Benzidinacetatlösung) versetzt und tropfenweise

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 375 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1393 (1936). — [2]) Scient. Papers Inst. Phys.-Chem. Res. **28**, Nr. 610 (1933); Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **14**, 72 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3873 (1936). — [3]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 204 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1391 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 445 (1933). — [5]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 164 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1391 (1936). — [6]) Annali Chim. Appl. **26**, 102 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 510 (1936). — [7]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 366 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1205 (1932). — [8]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **33**, 692 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2179 (1936).

mit Kaliumjodidlösung titriert. In Gegenwart von Ferrisalzen werden vorher noch 2 *g* Natriumsulfat (?) zugegeben. Als Vorteil des Indikators bezeichnen die Verfasser die Unabhängigkeit des Umschlages von der verwendeten Indikatormenge und seine Unempfindlichkeit gegenüber Säure bis zu etwa 2 *ccm* 0,1 n-Salpetersäure. (Das Volumen, worauf sich diese Menge bezieht, ist allerdings nicht angegeben).

Jodidbestimmung. D. Lewis[1]) benutzt die Bindung des freien Jods an Aceton[2]) zur Titration der Jodide. Als Oxydationsmittel verwendet er Cerisulfatlösung und als Indikator eine o-Phenanthrolin-Ferrosulfatlösung: Eine gemessene Menge Jodlösung wird mit etwa 25 *ccm* Aceton und etwa 10 *ccm* 9 m-Schwefelsäure versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Dann setzt man 1 Tropfen Indikatorlösung hinzu und titriert mit Cerisulfatlösung, die auf Oxalat eingestellt ist[3]), bis die rosa Farbe in Fahlblau übergegangen ist. Der Endpunkt ist scharf und bleibt wenigstens einige Minuten lang bestehen. Die Geschwindigkeit der Titration ist ohne Einfluß auf das Ergebnis. Wegen der angreifenden Eigenschaften des Jodacetons arbeitet man zweckmäßig in einem Erlenmeyerkolben und unter dem Abzug. Bromid stört, wenn es gegenüber dem Jod in mehr als 5facher Menge anwesend ist. Überhaupt empfiehlt es sich, bei Gegenwart von Bromid die Lösung stärker zu verdünnen, aber die Konzentration an Schwefelsäure konstant zu halten. Chlorid stört erst bei Anwesenheit von mehr als 1 *g* NaCl auf 10 *ccm* 0,1 m-Kaliumjodidlösung. Deshalb ist auch Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure zum Ansäuern unbrauchbar.

Nachweis und Bestimmung von Chlorat. Mittels der Reaktion mit Indigo und schwefliger Säure lassen sich nach I. M. Korenman[4]) sehr kleine Chloratmengen nachweisen, wenn man zu 2 *ccm* der neutralen oder sauren Chloratlösung 0,5 *ccm* gesättigte Natriumsulfitlösung, 3—4 Tropfen 0,02%ige wäßrige Indigocarminlösung und 1 *ccm* Salzsäure gibt. Bei Gegenwart von Chlorat verschwindet die Blaufärbung schnell. Die Grenzkonzentration beträgt 1:5000000. Der Nachweis kann auch als Tüpfelreaktion ausgeführt werden. Ganz ähnlich reagieren Bromat und Chromat, während Permanganat und Hypochlorit den Farbstoff auch ohne Sulfitzusatz entfärben. Ferricyanid und Jodat bewirken einen Farbumschlag von Blau nach Grün, jedoch lassen sich noch 0,02 *mg* $KClO_3$ oder $KBrO_3$ in 10 *mg* KJO_3 nachweisen. Nach dem gleichen Prinzip kann auch Sulfit nachgewiesen werden.

Die Chloratbestimmung durch Umsetzung des Chlorates mit Arsenit unter Anwendung von Osmiumtetroxyd als Katalysator kann nach H. Vogels[5]) sowohl elektrometrisch als auch volumetrisch ausgeführt werden. Wenn man von einer etwa 0,1 n-Chloratlösung ausgeht,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 199 (1936). [2]) R. Berg, diese Ztschrft. 69, 369 (1926). [3]) G. H. Walden jun., L. P. Hammett und R. P. Chapman, vergl. diese Ztschrft. 97, 204 (1934). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 9, 157 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 138 (1936). [5]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 1062 (1935).

die normal an Schwefel- oder Überchlorsäure ist und die notfalls vorher mit $Hg(ClO_4)_2$ behandelt worden ist, so erhält man beim Zusatz von 3 Tropfen einer 2,5%igen OsO_4-Lösung beim Titrieren mit einer n-sauren 0,1 n-Arsenitlösung bei 2^0 einen Potentialsprung von 770 m/V, bei 52^0 einen Sprung von 220 m/V. Bei der volumetrischen Bestimmung wird die Arsenitlösung langsam zu dem Gemisch von Chlorat, Säure und Osmiumtetroxyd gegeben und nach dem Neutralisieren der Säure mittels Bicarbonats der Überschuß des Arsenits jodometrisch ermittelt. Der Verfasser nimmt übrigens an, daß sich zwischendurch Osmium-Trioxodichlorat $OsO_3(ClO_3)_2$ bildet und wieder zersetzt. C. Mahr.

Silber und Gold. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Silbermengen mittels p-Dimethylaminobenzalrhodanin empfiehlt Irl C. Schoonover[1]). Mit Hilfe von metallischem Silber wird zunächst eine Vergleichslösung hergestellt. Als Reagens dient eine 0,02%ige alkoholische Lösung von dem oben genannten Rhodanin. In einem etwa 30 *ccm* fassenden Reagensglas werden 1—2 *ccm* der zu untersuchenden Silberlösung, 0,5 *ccm* 4 n-Salpetersäure und 0,5 *ccm* des Reagenses mit Wasser auf etwa 15 *ccm* verdünnt. Der Vergleich des entstehenden rosaroten, bezw. roten Farbtones erfolgt in Abständen von je 5 min innerhalb von 45 min. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß Gefäße aus Weichglas wegen der Adsorption von Silber an den Glasflächen ungeeignet sind, so daß daher besser Hartglas (Pyrex), nach Möglichkeit aber Geräte aus geschmolzenem Quarz für diesen Zweck zu verwenden sind.

Die Silberbestimmung durch photometrische Titration ist nach Shizo Hirano[2]) genau durchführbar, wenn man der Lösung 10—20 *ccm* 1%ige Stärkelösung als Schutzkolloid zusetzt und die Titration mit 0,1—0,01 n-Kochsalzlösung in einem dunklen Becherglas vornimmt.

Nachweis und Bestimmung des Goldes in Lösungen führt N. D. Costeanu[3]) unter Anwendung von Reagenspapieren, die mit Tanninlösung, bezw. Zinnchlorürlösung getränkt worden sind, aus. Durch Lösen von reinem Gold in Königswasser und Eindampfen dieser Lösung mit Salzsäure werden Vergleichslösungen von Goldchlorid hergestellt, die 0,01—0,05—0,1 *mg* Gold im *ccm* enthalten. Durch Auftropfen der Probelösung auf das Tanninpapier wird zuerst festgestellt, ob Gold anwesend ist. Es treten dann hellblaue Flecken auf. Die quantitative Bestimmung wird hierauf mit dem Zinnchlorürpapier unter Benutzung der Vergleichslösungen vorgenommen. Die dabei entstehenden violetten Flecke zeigen im ultravioletten Licht eine charakteristische Fluorescenz am Rande. Etwa vorhandenes Silber muß vorher als Chlorid abgetrennt werden. Kupfer stört nicht. D. Brzeziner.

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **15**, Nr. 836, 377 (1935). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 754 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1466 (1936). — [3]) Bulet. Fac. Stiinte Cernauti **8**, 68 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2785 (1936). - Siehe auch hierzu R. N. Costeanu, diese Ztschrft. **104**, 351 (1936).

Die potentiometrische Bestimmung von vierwertigem Osmium mit Chromsulfat beschreiben W. R. Crowell und H. L. Baumbach[1]). Hinsichtlich der Einzelheiten der Ausführung und der Apparatur sei auf das Original verwiesen. D. Brzeziner.

Methoden zur Trennung und Bestimmung der Platinmetalle. In einem dem Internationalen Chemikerkongreß im April 1934 in Madrid vorgelegten Bericht haben R. Gilchrist und E. Wichers[2]) neue Wege zur Untersuchung von Platinmetallen gewiesen. Von einigen bisherigen Methoden (Fällung mit Ammoniumchlorid, Pyrosulfatschmelze, Säurebehandlung) gehen die Verfasser ab, dagegen wird zum Beispiel die Hydrolyse zur Trennung des Palladiums, Rhodiums und Iridiums vom Platin durch Kochen einer ungefähr auf den p_H-Wert 7 neutralisierten, Natriumbromat enthaltenden Lösung verwendet.

Das Osmium wird als erstes durch Destillation des flüchtigen Tetroxydes aus salpetersaurer Lösung abgetrennt. Ein dazu vorgeschlagener Apparat besteht aus einem 700 *ccm* fassenden Kochkolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen, der Zu- und Ableitung sowie ein Trichterrohr trägt, und drei Waschflaschen. Das Einfetten der Schliffteile ist zu vermeiden. Die erste Waschflasche beschickt man mit 150 *ccm* Salzsäure (1:1), die beiden folgenden mit je 50 *ccm* derselben Säure, die mit schwefliger Säure gesättigt ist. Im Destillierkolben befindet sich die Lösung der Platinmetalle (höchstens auf 100 *ccm* verdünnt), zu der durch das Trichterrohr 40 *ccm* Salpetersäure (1:1) eingelassen werden. Sodann leitet man einen mäßigen Luftstrom durch und kocht 1 Stde. Ist dagegen das Osmium als Chloroosmat vorhanden, so erfordert die Destillation 7—8 Stdn. Um die Zeit abzukürzen, destilliert man aus konz. Schwefelsäure oder, wenn kein Ruthenium anwesend ist, aus konz. Schwefelsäure, der einige *ccm* Salpetersäure zugefügt worden sind. Den Inhalt der Waschflaschen bringt man in ein ganz glattes Becherglas, dampft den Inhalt ein, wiederholt dieses zwecks Zersetzung etwaiger Sulfite mit je 10 *ccm* Salzsäure noch zweimal, löst den Rückstand in 150 *ccm* Wasser, kocht auf, gibt filtrierte 10%ige Bicarbonatlösung hinzu bis ein Niederschlag und plötzliches Gerinnen auftreten. Nun fügt man einige Tropfen Bromphenolblau-Lösung zu, einen Indikator, der beim p_H-Wert 4 aus Gelb in Blau übergeht. Es wird Bicarbonatlösung tropfenweise zugesetzt, bis ein bläulicher Farbton entsteht. Endlich wird zur Ausfällung des Osmiumdioxyds 5—6 min gekocht. Danach filtriert man durch einen Platin-Goochtiegel, bringt den Niederschlag mit einem angefeuchteten Gummiwischer in den Tiegel, wäscht mit 10%iger Salmiaklösung nach, bedeckt mit festem Salmiak, saugt nach geringem Anfeuchten ab und stellt den Goochtiegel in einen etwas größeren Porzellantiegel. Auf den Goochtiegel legt man einen Rosedeckel mit zugehörigem Rohr (am besten aus Quarz) und leitet einen schwachen Wasserstoffstrom durch den Tiegel. Nach anfänglichem Vortrocknen wird zweckmäßig 5 min schwach geglüht; dadurch

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2607 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935).

werden die Ammonsalze verflüchtigt, dann erhitzt man 10 min stärker. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das erhaltene Osmiummetall.

Ruthenium. Der Destillationsrückstand wird zur Trockne eingedampft und das Eindampfen mit 5—10 *ccm* Salzsäure wiederholt. Hierauf wird mit etwas Wasser aufgenommen und mit 10 *ccm* Schwefelsäure bis zur Entwicklung weißer Dämpfe erhitzt. Man spült den Rückstand in den vorher benutzten Destillierkolben mit etwa 100 *ccm* Wasser über und fügt 100 *ccm* 10%ige Natriumbromatlösung hinzu. Man beschickt die erste Waschflasche mit 150 *ccm* Salzsäure (1:1), die mit schwefliger Säure gesättigt ist, die beiden anderen mit 50 *ccm* derselben Säure. Man destilliert unter Durchleiten von Luft 1—2 Stdn., setzt dann erneut 25 *ccm* Natriumbromatlösung zu und destilliert eine weitere Stunde, wobei zeitweise durch den angeschmolzenen Hahntrichter etwas gesättigte Lösung von schwefliger Säure in die beiden ersten Waschflaschen eingelassen wird. Der Inhalt der Waschflaschen wird auf dem Dampfbad eingedampft, mit 10 *ccm* Salzsäure in bedecktem Becherglas ½ Stde. digeriert, mit 50 *ccm* Wasser erhitzt und — wenn alles bis auf etwas Kieselsäure gelöst ist — filtriert. Das Filter wird mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, das Filtrat auf 200 *ccm* verdünnt und 5—6 min gekocht, nachdem — wie weiter oben angegeben ist — mit verdünnter Bicarbonatlösung und Bromkresol-Indikator der Umschlag von Gelb in Blau erreicht worden ist. Jetzt wird filtriert, das Becherglas mit Filtrierpapier ausgewischt und anfangs mit heißer 1%iger, zum Schluß mit kalter 2½%iger Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen. In einem Porzellantiegel wird vorgetrocknet, vorsichtig verascht, zuerst an der Luft und dann in der bei Osmium vorgeschriebenen Weise im Wasserstoffstrom geglüht. Zweckmäßig wird man den geglühten Niederschlag mit heißem Wasser ausziehen, wieder glühen und das Ruthenium wägen.

Platin. Die jetzt im Destillationskolben verbliebene Lösung wird in ein 1 *l*-Becherglas gebracht, etwa abgeschiedenes Iridiumdioxyd aus dem Kolben mittels Königswassers gelöst und jede Lösung besonders mit Salzsäure eingedampft. Die vereinigten Lösungen werden nach Verdünnung auf 200 *ccm* mit 20 *ccm* filtrierter Natriumbromatlösung versetzt; die Acidität wird mit Natriumbicarbonat und Bromkresol (0,01%ige Lösung) auf den Umschlag in Blau eingestellt. Nach Zugabe von weiteren 10 *ccm* Bromatlösung wird 5 min gekocht. Unter erneutem Zusatz von 1 Tropfen Indikatorlösung wird dann Bicarbonat bis zur Blaßrosafärbung hinzugefügt und nochmals gekocht, nachdem 10 *ccm* Bromatlösung zugesetzt worden sind. Zur Filtration des sich gut abscheidenden Metalles wird ein Porzellanfiltertiegel (ohne Anwendung eines Papierfilters) benutzt, wobei Becher und Niederschlag mit 1%iger Natriumchloridlösung ausgewaschen werden. Der Tiegel mit dem Niederschlag wird in das Fällungsbecherglas gestellt, mit 10—20 *ccm* Salzsäure übergossen und erwärmt. Dabei lösen sich die Rhodium- und Palladiumverbindungen leicht, das Iridiumdioxyd langsamer. Um auch die letzten Spuren der gelösten Metalle herauszuwaschen, wird der Tiegel

2mal mit Salzsäure nachgespült. Man dampft die Auszüge und die Hauptlösung mit 2 *g* Natriumchlorid zur Trockne, nimmt mit 2 *ccm* Salzsäure und 300 *ccm* Wasser auf und wiederholt die Trennung durch Hydrolyse nochmals.

Zu jedem der nach der Hydrolyse erhaltenen beiden Filtrate setzt man 20 *ccm* Salzsäure zu, erwärmt sie zur Zersetzung des Bromats, vereinigt sie und dampft die Lösung zur Trockne ein. Man nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, filtriert, verdünnt auf etwa 400 *ccm*, zersetzt mit 5%iger Salzsäure und fällt heiß mit Schwefelwasserstoff. Nun filtriert man, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, verascht im Porzellantiegel, zieht mit verdünnter Salzsäure aus, glüht stark und wägt das vorhandene Platin. Da dieses Platin noch Schwefel enthalten kann, löst man es in Königswasser, zerstört die Nitrose durch Eindampfen mit Salzsäure, fällt das Platin durch Zufügen von je 3 *g* Natriumacetat und 1 *ccm* Ameisensäure für je 0,25 *g* Platin und kocht die auf 100 *ccm* verdünnte Lösung nochmals. Den veraschten Niederschlag laugt man wieder mit Salzsäure aus, glüht und wägt.

Palladium. Die bei der Hydrolyse erhaltenen Hydroxyde des Palladiums, Rhodiums und Iridiums löst man in Salzsäure und fällt das Palladium aus einem Volumen von etwa 400 *ccm* mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung (2,2 *g* auf 1 *g* Palladium). Nach 1stündigem Stehenlassen wird filtriert und mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser gewaschen. Man kann die Bestimmung durch Wägen des Oxims in einem Filtertiegel vornehmen (Faktor 0,3167) oder den Niederschlag vorsichtig in ein zweites Filter einpacken und ihn veraschen. Zuerst glüht man im Wasserstoff-, dann im Kohlensäurestrom; in diesem läßt man erkalten.

Rhodium. Das bei der Palladiumfällung sich ergebende Filtrat wird zwecks Zerstörung des überschüssigen Dimethylglyoxims in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem kurzen Kühlrohr unter Zusatz von 10 *ccm* Schwefelsäure und 2—3 *ccm* Salpetersäure bis zum Abrauchen von Schwefelsäure eingedampft, mit 20 *ccm* Wasser verdünnt und das Abrauchen wiederholt. Sodann bringt man die Lösung der Sulfate in ein glattes Becherglas, erhitzt zum Kochen und gibt tropfenweise eine 20%ige Titanochloridlösung zu, bis die Flüssigkeit leicht rötlich erscheint, was gegen starkes Licht leicht zu erkennen ist. Nach kurzem Kochen wird filtriert, mit kaltem schwefelsäurehaltigen Wasser gewaschen, das Filter samt Niederschlag mit 10 *ccm* Schwefelsäure und 5 *ccm* Salpetersäure auf heißer Platte digeriert und schließlich zur Zersetzung der organischen Substanz und zur Verdrängung der Salpetersäure erhitzt. Nun nimmt man die Reduktion des Rhodiums wie vorhin mit Titanochlorid vor, löst das Metall, versetzt die Lösung mit 10 *ccm* Salzsäure, fällt heiß mit Schwefelwasserstoff, filtriert das Sulfid und wäscht mit schwefelsäurehaltigem und dann mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Man glüht das Sulfid in einem Porzellantiegel zunächst an der Luft, dann im Wasserstoffstrom und läßt darin erkalten. Das so erhaltene Rhodium wird gewogen.

Iridium. Die bei der Rhodiumfällung hereingebrachten Titansalze werden aus der Lösung mittels Kupferrons durch doppelte Fällung abgeschieden und so von dem vorhandenen Iridium getrennt. Dann erfolgt die Abscheidung des Iridiums durch Hydrolyse, wie sie oben bei der Platinfällung beschrieben worden ist. Der Niederschlag wird im Porzellantiegel mit Salmiak angefeuchtet, verascht, an der Luft und nachher im Wasserstoffstrom geglüht, mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, wieder reduzierend geglüht und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Das so erhaltene metallische Iridium wird gewogen. D. Brzeziner.

Nickel und Kobalt. Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Nickels bringen G. Spacu und V. Armeanu[1]). Die von Th. Moore[2]) angegebene Arbeitsweise wird dadurch vereinfacht, daß das Nickelsalz in Anwesenheit von Pyridin mit Kaliumcyanid titriert wird. Der zuerst entstehende hellviolette Niederschlag wird durch Zugabe von überschüssiger Kaliumcyanidlösung als Doppelsalz gelöst. Die zu verwendende Nickelnitratlösung soll etwa 0,1 n sein. Die Titerlösung soll etwa 20 *g* Kaliumcyanid und 10 *ccm* Pyridin im Liter enthalten, sie wird gegen eine Nickellösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Größere Verdünnung und erhebliche Mengen von Ammonsalzen erschweren die Titration.

Eine vereinfachte Nickelbestimmung in Gegenwart von Kupfer führt L. Turbin[3]) durch, indem er die Lösung mit 0,1—0,2 *g* Eisenpulver versetzt und nach etwa 15 min das niedergeschlagene Kupfer usw. abfiltriert, die Lösung mit Salpetersäure oxydiert, das Eisen mit Ammoniak fällt und im Filtrat das Nickel bestimmt.

Die Rhodanidreaktion zum Nachweis des Kobalts neben Eisen von H. W. Vogel[4]) wird nach H. Ditz und R. Hellebrand[5]) durch Verwendung von Aceton an Stelle von Amylalkohol-Äther erheblich empfindlicher. In Gegenwart von Eisen wird die Trennung mittels Sodalösung nach Vogel oder nach I. M. Kolthoff[6]) mittels Ammoniumfluorids vorgenommen.

In einer weiteren Abhandlung empfehlen Ditz und Hellebrand[7]) das Eisen durch Calciumcarbonat doch vorher abzuscheiden, da der Nachweis dann viel besser gelingt.

Über eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung des Kobalts. Nach Versuchen von G. Spacu und C. Gh. Macarovici[8]) wird die Kobaltreaktion von A. Chiarottino[9]) durch Verwendung von Tolidin an Stelle von Benzidin verschärft.

[1]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj 8, 206 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2708 (1935). [2]) Chem. News **72**, 92 (1895); vergl. diese Ztschrft. **48**, 778 (1909). [3]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **11**, 173 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3270 (1935). [4]) Vergl. diese Ztschrft. **21**, 563 (1882). [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 97 (1934). [6]) Mikrochemie **8**, 176 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 129 (1932). [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 73 (1935). [8]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **8**, 245 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2707 (1935). [9]) Industria chimica **8**, 32 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 210 (1934).

In trockenen Versuchsgläsern werden gleiche Mengen der Vergleichslösung und der zu prüfenden Lösung mit je 5 *ccm* 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung zusammengebracht und nach dem Umschwenken mit je 2 *ccm* 1%iger Tolidinlösung versetzt. Nach Verlauf von etwa 15 min wird der Vergleich in einem Colorimeter vorgenommen, wobei ein Farbenübergang von Rötlich in Rotbraun beobachtet wird. Die Lösungen sollen bei der Untersuchung keiner starken Belichtung ausgesetzt und in dunklen Flaschen aufbewahrt werden. Sie halten sich dann 8—10 Tage unverändert. Die Empfindlichkeitsgrenze ist für Dimethylglyoxim und Benzidin 0,00025 *mg* Kobalt und für Dimethylglyoxim und Tolidin 0,0002 *mg* Kobalt je *ccm*. In nickelhaltigen Kobaltlösungen wird das Nickel durch Dimethylglyoxim abgetrennt, das Filtrat eingedampft und mit Alkali behandelt. Der sich ergebende Rückstand wird in Salz- oder Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die so erhaltene Lösung zur Prüfung verwendet.

Die maßanalytische Bestimmung des Kobalticyanid-Ions wird von R. Uzel und B. Jezek[1]) beschrieben. Die Titration von Kaliumkobalticyanid mit 0,1 n-Silbernitratlösung unter Benutzung von Kaliumdichromat als Indikator gibt befriedigende Resultate. Dagegen sind alle Werte potentiometrischer Titrationen um 2—4% zu niedrig infolge von Adsorption und durch Beeinflussung der Alkalisalze. Anwesendes Nickel und Eisen müssen vorher entfernt werden.

Eine abgeänderte Methode zur Kobaltbestimmung in Erzen mittels Nitroso-β-naphthols geben A. Craig und L. Cudroff[2]) an. 1 *g* des Erzes wird zunächst in Königswasser gelöst und die Lösung mit 10 *ccm* Schwefelsäure abgeraucht. Nach Verdünnen mit etwas Wasser wird das Abrauchen noch 2mal wiederholt. Sodann wird mit 75 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure erhitzt, filtriert und ein etwaiger dunkler Rückstand mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Die Wasserlösung der Schmelze wird zur Hauptmenge gebracht. Sodann wird mittels Schwefelwasserstoffs das Kupfer entfernt; die Lösung wird oxydiert und durch doppelte Acetatfällung die Trennung vom Eisen vollzogen. In der stark essigsauren Lösung (zumindest 25% Essigsäure) wird mit Nitroso-β-naphthol das Kobalt gefällt, der Niederschlag wird stark geglüht und das erhaltene Oxyd (Co_3O_4) gewogen. Störend sind Salpetersäure, bezw. Nitrate, sowie Zinn, Kupfer, Silber, Wismut, Chrom und Eisen.

Zur Bestimmung des Kobalts in Stählen geht M. A. Behr[3]) in der Weise vor, daß er 10 *g* Stahl in Salzsäure löst, die Lösung oxydiert, in einem 500 *ccm* fassenden Maßkolben mit einem Überschuß von Ammoniak (etwa 200 *ccm*) übersättigt und zur Marke auffüllt. Das Ganze wird durch ein Filter gegossen, ein aliquoter Teil abgenommen, dieser salzsauer gemacht und etwa vorhandenes Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wird sodann wieder ammoniakalisch gemacht und

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 497 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2784 (1936). — [2]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 4, 10 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1273 (1936). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 117 (1935).

durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Kobalt gefällt. Das filtrierte und gewaschene Kobaltsulfid wird in einem Porzellantiegel verascht, in wenig Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, mit etwas Schwefelsäure abgeraucht, vorsichtig geglüht und das Kobaltsulfat gewogen. Ist Nickel gleichzeitig vorhanden, so löst man die gewogenen Sulfate in verdünnter Salzsäure, bestimmt das Nickel mit Dimethylglyoxim und bringt es als Sulfat in Abzug. D. Brzeziner.

Selen. Die Bestimmung kleiner Selenmengen in Schwefel. Die bekannten Methoden erfordern entweder ein vollständiges Lösen des Schwefels[1]) oder nach P. Klason und H. Mellquist[2]), die eine ähnliche Apparatur wie die im folgenden angeführte verwenden, das unangenehme Arbeiten mit konz. Cyankaliumlösung.

G. G. Marvin und W. C. Schumb[3]) schlagen nun eine Methode vor, nach welcher der Schwefel in einem 45 *mm* weitem Hartglasrohr verbrannt, das sich dabei verflüchtigende Selen auf einem passenden, aus Asbest und Glaswolle bestehenden Filter zurückgehalten, in Selendioxyd übergeführt und dieses jodometrisch bestimmt wird.

Die Ausführung der Analyse geschieht in folgender Weise: Ungefähr 10—100 *g* Schwefel, je nach dem Selengehalt, werden in ein Schiffchen gebracht; der Schwefel wird angezündet, das Schiffchen in das Rohr geschoben, dieses verschlossen und Sauerstoff eingeleitet. Am Ende der Verbrennung bleibt ein kleiner Rückstand von einigen *mg* und etwa 2—3 *ccm* einer öligen, grünlichen Lösung von Selen in Schwefeltrioxyd, die sich auf dem Boden des Glasrohres gesammelt hat. Das Ganze wird unter Einleiten von Sauerstoff erkalten gelassen. Hierauf spült man das Rohr samt Asbesteinlage und das Schiffchen mit heißer konz. Salpetersäure und dann mit heißem Wasser in ein Becherglas aus. Die klare Lösung wird bis auf etwa 10 *ccm* eingedampft, abgekühlt und das Eisen mit Ammoniak gefällt. Man filtriert, neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure, gibt 1 *ccm* Salpetersäure zu und versetzt schließlich die auf 50 *ccm* verdünnte Lösung mit 3 *g* Harnstoff, erhitzt 2—3 min schwach, verdünnt auf 300 *ccm*, fügt 3 *g* Jodkalium zu und titriert mit Natriumthiosulfat. Die Berechnung geschieht nach folgenden Gleichungen:

$$SeO_2 + 4\,HJ = Se + 2\,H_2O + 2\,J_2.$$
$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Bestimmung von Selen in Chrom-Nickel-Stählen. Marvin und Schumb[4]) berichten über eine neue Methode der Selenbestimmung in den genannten Stählen. Sie gehen derart vor, daß sie 5 *g* Stahlspäne in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben bringen und mit einer Mischung von 50 *ccm* 60%iger Perchlorsäure und 30 *ccm* Wasser übergießen. Der Kolben wird mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein rechtwinklich gebogenes Glasrohr sitzt. Im erweiterten horizontalen Schenkel dieses Rohres befindet sich ein lose

[1]) W. Smith, Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 849 (1915); vergl. diese Ztschrft. **55**, 485 (1916). [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 514 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 381 (1913). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 423 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 109 (1936).

gepackter Stopfen aus Glaswolle von etwa 2,5 *cm* Länge, der mit 4 bis 5 Tropfen konz. Salpetersäure befeuchtet worden ist. Man erwärmt den Kolben auf etwa 80—85° C, bis alles Lösliche in Lösung gebracht ist. Sodann entfernt man das Rohr mit der Glaswolle, auf der sich kleine Mengen Selen abgeschieden haben können, stellt es in ein Becherglas und spült beides mit warmer konz. Salpetersäure und dann mit Wasser nach. Zu dieser Salpetersäurelösung fügt man den Rückstand hinzu, den man bei der Filtration der Hauptlösung erhalten hat, saugt durch Asbest ab und behandelt den Asbeststopfen mit Salpetersäure. Die so erhaltene Lösung wird dann auf 10—15 *ccm* eingeengt und etwaiges Eisen durch Fällung mit Ammoniak abgeschieden; nach dem Wiederansäuern des Filtrats mit Salpetersäure wird wie oben in Gegenwart von Harnstoff und Jodkalium das Selen mit Thiosulfatlösung titriert.

Für eine gewichtsanalytische Bestimmung von Selen in legierten Stählen gibt L. Silverman[1]) nachstehende Vorschrift: 5 *g* Stahlspäne werden in einem Becherglas mit etwa 500 *ccm* Kupferchloridreagens [500 *g* $(KCl)_2CuCl_2.2H_2O$ + 100 *ccm* Salzsäure + 2000 *ccm* Wasser] versetzt; dann wird auf dem Dampfbad unter Rühren erwärmt. Bei Anwendung eines elektrischen Rührers ist das Lösen in weniger als $^3/_4$ Stdn. beendet. Danach wird vom Rückstand abfiltriert, der den ganzen Kohlenstoff, Schwefel, das Selen und einen Teil des Eisens, Chroms und der Kieselsäure enthält. Er wird ins Fällungsgefäß zurückgebracht, mit 10 *ccm* Zinkoxydlösung (200 *g* ZnO in 1 *l* konz. Salpetersäure), 50 *ccm* Wasser und 15 *ccm* Überchlorsäure versetzt. Sodann wird bis zum Entweichen von Überchlorsäuredämpfen eingeengt. Nun kühlt man ab, fügt 50 *ccm* Wasser unter Umschwenken zu und kocht. Sobald das Chlor sich verflüchtigt hat, wird filtriert, die Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und zu dem etwa 125 *ccm* fassenden Filtrat ebensoviel konz. Salzsäure und 100 *ccm* Schwefelsäure zugesetzt. Schließlich wird etwa 3 Stdn. auf einem Dampfbad erhitzt, wobei sich das Selen abscheidet. Es wird in einen Goochtiegel filtriert, bei 105° C getrocknet und gewogen. D. Brzeziner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler. O. Frhr. v. Lupin.

Analysenmethoden zum Nachweis und zur Bestimmung verschiedener organischer Säuren. Eine einfache Methode zur Bestimmung von Ameisensäure in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes beschreiben D. Weihe und P. B. Jacobs[2]). Diese Produkte bilden ein Gemisch von Wasser, Teer, Öl, Ameisen-, Essigsäure und höheren Säuren, Aceton, Methylalkohol, Estern, Ketonen, Aldehyden,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 132 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 44 (1936).

vor allem Formaldehyd, Acetaldehyd und Furfurol, ferner Acetalen, Phenolen, Pyridin, Allylalkohol und Homologen, Kondensations- und Zwischenprodukten dieser Verbindungen. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin und Milchsäure unter den Bedingungen der beschriebenen Ameisensäurebestimmung kein Kohlendioxyd bilden, während aus Pyridin, Allylalkohol, Acetaldehyd, löslichem Teer, hochsiedenden Säuren, Oxalsäure und verschiedenen Teerölfraktionen und deren Phenolen geringe Mengen Kohlendioxyd entstehen. Ebenso bilden Substanzen wie Furfurol und Formaldehyd langsam Kohlendioxyd. Liegen Mischungen von Ameisensäure und Ameisensäureestern vor, so scheint eine vorausgehende Verseifung ratsam. Löslichen und unlöslichen Teer entfernt man vor der Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation. Alle flüchtigen Beimischungen können durch Neutralisation des Säuregemischs mit Bariumhydroxyd und durch nachfolgendes Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne beseitigt werden. Das Bariumsalz der Ameisensäure ist bei Temperaturen um 100° beständig.

Nach dieser Vorreinigung des rohen Destillates wird die Ameisensäure mit Quecksilberacetat in einer geschlossenen Apparatur zu Kohlendioxyd oxydiert. In der vorliegenden Arbeit findet man eine Abbildung und genaue Beschreibung der Apparatur. In dieser wird das entwickelte Kohlendioxyd durch Zirkulation eines eingeschlossenen Luftstromes durch eine Standardlösung von Bariumhydroxyd getrieben und darin absorbiert. Der Gehalt an Ameisensäure wird aus dem durch Titration gefundenen Wert von CO_2 errechnet. Diese Methode gestattet die Bestimmung von kleinen Ameisensäuremengen in den vorliegenden Destillationsprodukten mit einer Genauigkeit von etwa 97%. Größere Genauigkeit, und zwar bis zu 99,5%, wird in reinen Ameisensäurelösungen erzielt.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Oxydation Quecksilberacetat wegen seiner Wasserlöslichkeit gewisse Vorteile bietet gegenüber Quecksilberoxyd, vor allem in Gegenwart von gelöstem Kohlendioxyd.

Im Gegensatz zu verschiedenen anderen Verfahren[1]) kann diese Ameisensäurebestimmung schnell (in etwa 30 min nach Vorreinigung der Flüssigkeit) und in rascher Folge durchgeführt werden. Die Oxydation, Absorption und Titration können leicht beobachtet werden, und jede Gefahr einer Fehlerbildung durch Beimischung von Luft ist in der geschlossenen Apparatur ausgeschaltet.

Über ein neues Verfahren zum Nachweis der Citronensäure berichtet M. Pesez[2]).

Wird eine Lösung von Citronensäure mit Schwefelsäure, Bromwasser und Kaliumpermanganat zum Sieden erhitzt, so bildet die Citronen-

[1]) F. Auerbach und H. Zeglin, Ztschrft. f. physik. Chem. **103**, 161 (1922); vergl. diese Ztschrft. **101**, 296 (1935). P. Fuchs, diese Ztschrft. **78**, 125 (1929). H. M. Bunbury, The Destructive Distillation of Wood, S. 289 (1923). O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 247 (1933); vergl. diese Ztschrft. **106**, 308 (1936). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22** (127) 160 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 390 (1936).

säure unter Oxydation und Aufspaltung schließlich als Endprodukt Glyoxal. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$2\,COOH\,.\,CH_2\,.\,COOH \longrightarrow COOH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOH \longrightarrow$$
$$CHBr_2\,.\,CO\,.\,CBr_3 \longrightarrow CHO\,.\,CO\,.\,COOH \longrightarrow CHO\,.\,CHO$$

Das Reaktionsprodukt ergibt mit Phenolen und Morphinalkaloiden charakteristische Farbreaktionen; so färbt es sich mit Kodein in der Kälte rosa, in der Wärme violett, mit Resorcin in der Kälte rosa, in der Wärme bordeauxrot mit leichter grüner Fluorescenz, mit Thymol nur in der Wärme blutrot, mit Salicylsäure nur in der Wärme violett, mit β-Naphthol in der Kälte blaßgrün, in der Wärme smaragdgrün, mit Methylsalicylat in der Kälte veilrosa, in der Wärme violett.

Die Farbreaktionen mit Thymol, Salicylsäure und Methylsalicylat fallen noch bei Lösungen von 0,1% Citronensäure positiv aus. Bemerkenswert ist, daß Milch-, Essig-, Wein-, Oxal-, Benzoe-, Salicyl- und Harnsäure diese Reaktionen nicht geben. So bilden also diese Farbreaktionen einen Nachweis der Citronensäure neben den oben genannten Säuren.

Die Reaktion wird folgendermaßen durchgeführt: 2—4 Tropfen Citronensäurelösung, 1 Tropfen Bromwasser oder Bromid-Bromat-Lösung, 2—3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen gesättigter Permanganat-Lösung werden auf sehr kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Übersteigt der Gehalt an Citronensäure 2%, so entsteht ein Niederschlag, der durch gelindes Kochen mit 2 *ccm* Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wird; bei geringerem Citronensäuregehalt bleibt die Lösung klar. Zu der kalten Citronensäurelösung wird 1 *ccm* alkoholische Lösung eines der oben aufgeführten Reagenzien zugesetzt, gegebenenfalls unter kurzer Erwärmung auf dem Wasserbad. Dabei entstehen die charakteristischen Farbreaktionen.

Zu dem Verfahren der quantitativen Bestimmung von Citronensäure nach B. G. Hartmann und F. Hillig[1]) nimmt R. P. Urinsson[2]) Stellung. Er berichtet, daß die Methode bei der Bestimmung von Citronensäure in Pflanzenstoffen, z. B. in Preiselbeeren, Apfelsinensaft usw., sehr genaue Werte liefert.

Über eine verhältnismäßig einfache Methode zur Bestimmung von Citrat in Lösungen, die nur 1 *mg* in einer Probe von 5 *ccm* enthalten, berichtet F. Bruce[3]). Das Verfahren besteht in der Hauptsache in der Oxydation von Citronensäure durch Permanganat in Gegenwart von Quecksilbersulfat. Zuerst wird zur Trennung von anderen Beimischungen die Citronensäure mit Bariumacetat in verdünnter alkoholischer Lösung ausgefällt. Etwa vorhandene starke Säure muß vor Fällung des Bariumsalzes neutralisiert werden. Chloride sollen in der Lösung nicht enthalten sein. Das gut gewaschene und abgesaugte Bariumcitrat wird in 85%iger Phosphorsäure gelöst und darauf bei

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 238 (1931). — [2]) Bull. appl. Botany, Genetics, Plant Breed. (russ.) [3] Nr. 5, 255 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2596 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 283 (1934).

85° C mit 1%iger Permanganatlösung in Gegenwart von Quecksilbersulfat oxydiert, wobei ein sehr schwer löslicher Niederschlag entsteht, der gravimetrisch bestimmt wird. Bei der Oxydation darf die Permanganatlösung nicht schneller zugegeben werden als 1 Tropfen in 10 Sekunden; außerdem soll keine verdünntere Lösung, auch kein anderes Oxydationsmittel als $KMnO_4$ verwendet werden, da sich gezeigt hat, daß das Verfahren dabei schlechtere Ergebnisse liefert. Das Gewicht der bei der Oxydation entstandenen Fällung wird mit dem Gewicht eines Niederschlages verglichen, der auf gleichem Weg in einer Lösung von bekanntem Citratgehalt erhalten worden ist. Das Verhältnis von Citronensäure zu dem entstandenen Quecksilbersulfatkomplex ist aus Abb. 27 ersichtlich. Die genaueren Angaben zur Durchführung der Reaktion sind aus der Arbeit selbst zu ersehen.

Untersuchungen von Mischungen von Citronensäure mit verschiedenen anderen organischen Säuren ergaben, daß ein mäßiger Gehalt an Ameisen-, Essig-, Bernstein-, Malon-, Wein- und Milchsäure die Genauigkeit dieser Citratbestimmung nicht beeinflußt. Bei einem größeren Gehalt an diesen Säuren ist jedoch bei der Fällung der Bariumsalze mehr Reagens anzuwenden. Etwa vorhandene starke Säure muß vor Fällung des Bariumsalzes neutralisiert werden. Einzig die Aconitsäure bildet — auch wenn nur geringe Mengen davon anwesend sind — bei diesem Verfahren einen Niederschlag wie die Citronensäure, so daß diese Art der Citratbestimmung nur bei Abwesenheit von Aconitsäure möglich ist. Ein qualitativer Nachweis von Aconitsäure[1]) besteht darin, daß durch diese eine Rosa- oder Blaufärbung von Essigsäureanhydrid bei 100° C auftritt.

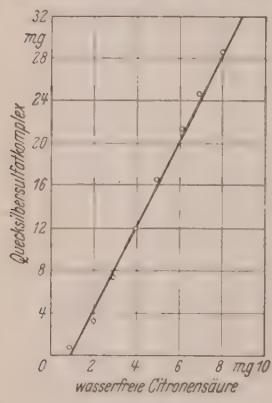


Abb. 27.

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Niederschlagsbildung bei der Oxydation hat ergeben, daß das Gewicht des Niederschlages zwischen 70° und 100° konstant bleibt, unter 70° aber abnimmt.

Die Niederschlagsbildung ist ferner abhängig von der Säurekonzentration während der Oxydation. Das Quecksilbersulfat wird nämlich in Form einer schwefelsauren Lösung von Quecksilberoxyd zugefügt. Es zeigte sich nun, daß der Gehalt an Quecksilbersulfatkomplex linear abnimmt mit der Zunahme des Schwefelsäuregehalts. Durch Verminderung der Säurekonzentration kann die Empfindlichkeit der Reaktion gesteigert werden.

Das Analysenverfahren ist anwendbar bei Proben, die 1—10 *mg* Citronensäure in 1—5 *ccm* Lösung enthalten. Wird bei der Reaktion nur die Hälfte Schwefelsäure angewendet, so kann sogar noch 0,1 *mg*

[1]) C. S. Taylor, Journ. of Chem. Soc. (London) **115**, 886 (1920); vergl. diese Ztschrft. **96**, 460 (1934).

Citronensäure/*ccm* festgestellt werden: liegen jedoch stärkere Citratlösungen vor, so ist die Anwendung dieser schwächeren Schwefelsäure-Konzentration nicht ratsam. Die Fällung des Bariumcitrats im Anfang der Analyse zeigt in 50%igem Alkohol bei einem Überschuß an Fällungsmittel eine Genauigkeit von 0,1%.

Eine neue Reaktion der Weinsäure, über die M. Pesez[1]) berichtet, wird folgendermaßen ausgeführt: 0,1 *ccm* der Weinsäurelösung wird mit 2 *ccm* Schwefelsäure und 0,1 *ccm* einer Lösung von 2 *g* Resorcin und 10 *g* Kaliumbromid in 100 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Enthält die Lösung, die auf Weinsäure geprüft werden soll, mehr als 2% Weinsäure, so entsteht in 1 min, bei einem geringeren Gehalt an Weinsäure nach 3—4 min eine blaßblaue Färbung, die bei vorsichtigem Zusatz von 1 *ccm* Wasser in Johannisbeerrot umschlägt. Die Reaktion ist spezifisch für Resorcin und — abgesehen von Chloral, das durch kurzes Erwärmen mit Natriumhydroxyd leicht entfernt werden kann — auch für Weinsäure. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei 0,0001 *g* Weinsäure.

Vor Ausführung der Reaktion müssen ClO_3', ClO', NO_3', MnO_4', JO_3' und CrO_4' reduziert werden, und zwar in 5 *ccm* Lösung mit Zn, 0,5 *ccm* Schwefelsäure und 5 Tropfen gesättigter Kupfersulfatlösung; J' ist zuvor mit $Ag^{\cdot}$ auszufällen. BrO_3', NO_2', und $Fe^{\cdots}$ stören die Reaktion nicht, sondern fördern sie eher.

Bestimmung von Weinsäure in Pflanzenmaterial. Die Verwendbarkeit des Verfahrens von B. G. Hartmann und F. Hillig[2]) zur Bestimmung der Weinsäure in Pflanzenmaterial wird von J. W. Ssaposhnikowa[3]) wie folgt beurteilt: Die Genauigkeit der bei der Analyse von Weinsäure gefundenen Werte ist vom gleichzeitigen Gehalt an anderen Säuren wie z. B. Citronensäure, Äpfelsäure und anderen abhängig. Bleibt dieser Anteil unter 0,5%, so ist die Methode brauchbar; andernfalls ergeben sich zu hohe Werte von Weinsäure.

Zur Oxalsäurebestimmung in Pflanzenmaterial hat J. W. Ssaposhnikowa[4]) das Analysenverfahren von W. Butkewitsch[5]) weiter ausgearbeitet. Manche Pflanzen, z. B. Zuckerrübenblätter, werden dabei erst nach Vorreinigung durch Extraktion mit Alkohol, andere Pflanzen direkt mit 5%iger Salzsäure erhitzt, um aus dem Calciumoxalat die Oxalsäure in Freiheit zu setzen. Man verwendet dazu vorteilhaft 15—20 *g* Trockensubstanz und 100 *ccm* Salzsäure. In 50 *ccm* des Salzsäureauszugs wird die Oxalsäure mit Calciumcarbonat in der Siedehitze ausgefällt, der Überschuß an Calciumcarbonat mit soviel 4%iger Salzsäure gelöst, daß zuletzt eine Lösung mit einem Gehalt von 1% Salzsäure vorhanden ist. Am nächsten Tag wird das Calciumoxalat abfiltriert,

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **21** (127) 542 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2097 (1935). — [2]) a. a. O. — [3]) Bull. appl. Botany, Genetics, Plant Breed. (russ.) [3] Nr. 5, 255 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2596 (1936). — [4]) Bull. appl. Botany, Genetics, Plant Breed. (russ.) [3] Nr. 5, 255 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2596 (1936). — [5]) Biochem. Ztschrft. **131**, 327 (1922).

in 50%iger Schwefelsäure gelöst und kochend mit 0.1 n-Permanganatlösung titriert.

Über eine einfache Methode zur Bestimmung der 2-Phenyl-4-Chinolincarbonsäure (Atophan) in Gegenwart von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure berichtet A. Castiglioni[1]). Das Verfahren beruht darauf, daß die 2-Phenyl-4-chinolincarbonsäure mit Silicowolframsäure eine unlösliche Doppelverbindung der Zusammensetzung $12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 4\,C_{16}H_{11}O_2N . 2\,H_2O$ gibt, während Salicylsäure und Acetyl-Salicylsäure mit Silicowolframsäure keine Komplexe bilden, sondern als solche aus ihrer alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Silicowolframsäure und Salzsäure ausfallen. Die aus der Lösung eines Gemisches der drei Säuren mit Silicowolframsäure erhaltene Fällung wird daher verascht und als Silicowolframsäure-anhydrid gewogen. Auf Grund der oben angegebenen Zusammensetzung der Komplexverbindung berechnet sich die Menge Atophan durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3504.

Die Mikroreaktion mit Kupferpyridinlösung, über deren Anwendung an einigen organischen Säuren A. J. Steenhauer[2]) berichtet, eignet sich gut zur Unterscheidung von Salicyl- und Acetylsalicylsäure. Diese beiden Säuren geben, auch wenn sie als Natrium- und Calciumsalze vorliegen, mit J. J. L. Zwikkers Reagens[3]) charakteristische krystallisierte Niederschläge. Auch Anis-, Anthranil-, Benzoe-, Fumar- und Zimtsäure geben nach Steenhauer mit Zwikkers Reagens derartige Ausfällungen krystalliner Natur. Alle diese Niederschläge werden vom Verfasser an Hand von Mikrophotogrammen näher beschrieben.

Über ein Verfahren zur Bestimmung von Homologen, nämlich von Butter- und Propionsäure in Essigsäure berichten A. W. Winogradow und E. A. Ostroumowa[4]). Es handelt sich um eine Methode, die zur Bestimmung von Propionsäure sowie von Buttersäure in Milchsäure ausgearbeitet worden ist. Es wird dabei das Gemisch der zwei Säuren mit Natronlauge neutralisiert; hierauf werden die Säuren stufenweise durch Zusatz von kleinen Mengen n-Salzsäure ausgeschieden und in Äther aufgenommen. Die Säure wird mit n-Natronlauge titriert und mit $FeCl_3$ geprüft: Buttersäure gibt einen Niederschlag, Propionsäure eine Färbung, Milchsäure weder Fällung noch Farbreaktion.

Dieses Verfahren ist anwendbar auf Gemische von Propion-, Butter- und Essigsäure. Eine Einwage von 6 *g* der Natriumsalze (z. B. Mutterlaugen von Natriumacetat) wird mit 1 *ccm* Salzsäure versetzt und mit 50 *ccm* Äther durchgeschüttelt. Nach Abgießen der wäßrigen Schicht gibt man zum Äther einen Tropfen Phenolphthalein und titriert mit Natronlauge auf schwach Rosa. Ein Teil der wäßrigen Lösung des Salzes wird mit Ferrichloridlösung versetzt. Das Butyrat bildet mit $FeCl_3$ einen

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 240 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2710 (1935). — [2]) Pharm. Weekbl. **72**, 667 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2097 (1935). — [3]) Pharm. Weekbl. **68**, 975 (1931); vergl. diese Ztschrft. **102**, 464 (1935). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 378 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3551 (1935).

gelben Niederschlag; das Propionat und Acetat geben rotbraune Färbung. Die braune Lösung wird hierauf bis zur Niederschlagsbildung erhitzt. Beim Erhitzen bildet das Propionat einen gelben, das Acetat einen braunen Niederschlag. — Zur verbliebenen Lösung der Einwage gibt man wiederum 1 *ccm* Salzsäure und verfährt weiter wie oben. Die Reagensgläser mit $FeCl_3$ werden reihenweise aufbewahrt. Die Grenze zwischen Butter- und Propionsäure ist schwer festzustellen; dagegen gelingt das leicht bei Propion- und Essigsäure, wenn man eine Reihe von Proben vor sich hat. Die Änderung der Niederschlagsfärbung ist hinreichend, um festzustellen, wo die Propionsäure aufhört und die Essigsäure beginnt. Nachdem die Butter- und Propionsäure ausgeschieden sind und die Essigsäure sich auszuscheiden beginnt, können zur Ausscheidung der letzteren mehrere *ccm* Salzsäure auf einmal zugesetzt werden. Dauer der Analyse 3—4 Stdn. Elisabeth Drexler.

Eine sehr einfache Reaktion zur Erkennung von Vanillin und Lignin geben P. Fourment und H. Roques[1]) bekannt: Vanillin in festem Zustand liefert wie ligninhaltige pflanzliche Zellwand mit Benzidin in essigsaurer Lösung eine lebhafte Rotfärbung. Diese schnell nach Gelb umschlagende Rotfärbung bleibt mehrere Tage bestehen, wenn man die Vanillinkrystalle mit 2—3 *ccm* Paraffinöl bedeckt, dann Benzidinacetat zugibt und schüttelt. Elisabeth Drexler.

Reagenzien zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen. o-Tolylsemicarbazid. H.-H Lei, P. P. T. Sah und Ch. Shih[2]) zeigen an einer langen Reihe von Beispielen, daß sich 4-o-Tolylsemicarbazid zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen ebenso gut eignet wie das p-Isomere und zudem den Vorteil besitzt, daß es aus dem billigen Handelsprodukt o-Toluidin hergestellt wird. Die Verfasser weisen daraufhin, daß die 4-o-Tolylsemicarbazone allerdings im allgemeinen etwas niedriger schmelzen als die p-Isomeren, die Schmelzpunkte jedoch noch in bequemer Höhe liegen. Wenn auch die Schmelzpunktkurve der Reaktionsprodukte mit aliphatischen Aldehyden nicht gerade eine Zickzacklinie darstellt, so liegen die Schmelzpunkte so weit auseinander, daß die einzelnen Glieder homologer Reihen sowie Isomere genügend sicher unterschieden werden können. So liegt z. B. der Schmelzpunkt des 4-o-Tolylsemicarbazons des Propionaldehyds bei 129—130°, des n-Butyraldehyds bei 96—98°, des Isobutyraldehyds bei 113—115°. In der Arbeit ist noch eine lange Reihe von o-Tolylsemicarbazonen mit Schmelzpunkten aufgeführt, die im Bedarfsfall in der Arbeit selbst eingesehen werden müssen.

p-Nitrobenzhydrazid. P. Chen[3]) zeigt, daß p-Nitrobenzhydrazid ein gutes Reagens für die Identifizierung von Aldehyden und Ketonen ist. Es wird folgendermaßen dargestellt: 8 *g* p-Nitrobenzoesäureäthylester

[1]) Bull. Sciences Pharmacol. **42** (37), 449 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 601 (1936). — [2]) Journ. Chin. Chem. Soc. **3**, 246 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 121 (1936). — [3]) Journ. Chin. Chem. Soc. **3**, 251 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 122 (1936).

und 8 *ccm* 47%iges Hydrazinhydrat in 15 *ccm* absolutem Alkohol werden 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; der entstandene Niederschlag wird aus 600 *ccm* Wasser umkrystallisiert, wobei gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 208° entstehen.

Die Kondensationen werden auf folgende Weise vorgenommen: 0,5 *g* des Reagenses, in 15 *ccm* siedendem Alkohol gelöst, 1 *g* oder 1 *ccm* CO-Verbindungen, in Alkohol gelöst, und 1 Tropfen Eisessig werden vermischt und stehen gelassen, in einigen Fällen mit Wasser verdünnt. Das Kondensationsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. In der vorliegenden Arbeit beschreibt Chen nun eine große Zahl derartiger Kondensationsprodukte und gibt ihre Schmelzpunkte an.

Primäre und sekundäre Alkohole können nach Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure ebenso identifiziert werden.

Elisabeth Drexler.

2, 4, 6-Trinitrobenzoylchlorid als Reagens für die Identifizierung von Alkoholen. M. Ch. Chang und C. H. Kao[1]) fanden, daß dieses Chlorid mit Alkoholen Ester liefert, die etwa 50—70° höher schmelzen als die für die Identifizierung von Alkoholen gewöhnlich verwendeten 3, 5-Dinitrobenzoesäureester[2]). Ferner ist das Chlorid selbst gegen siedendes Wasser resistent, so daß ein geringer Wassergehalt des zu identifizierenden Alkohols nicht schädlich wirkt. Das Chlorid wird folgendermaßen dargestellt: Durch Oxydation von technischem Trinitrotoluol mit Natriumbichromat und Schwefelsäure erhält man 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure, die mit Phosphorpentachlorid bis zur Verflüssigung schwach erwärmt und dann 2—3 min gekocht wird. Die Flüssigkeit wird nun auf Tonteller gegossen und das erstarrte Produkt direkt als Reagens verwendet.

Zur Kondensation werden 2 *ccm* des betreffenden Alkohols und 0,5 *g* des Reagenses am Steigrohr bis zur Lösung (10—20 min) gekocht. Der beim Erkalten sich ausscheidende Ester wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Die Verfasser führen in ihrer Arbeit eine Reihe auf diese Art entstandener Kondensationsprodukte auf und beschreiben Aussehen und Schmelzpunkt.

Elisabeth Drexler.

Analyse von Methylenblau. Soll in einer wäßrigen Methylenblaulösung der Gehalt an Farbstoff bestimmt werden, so läßt sich diese Analyse sehr einfach und mit einer Fehlergrenze unter 0,5—1,0% nach einer von K. O. Schtscherbatschew[3]) ausgearbeiteten Methode durchführen. Danach wird das Methylenblau in einer salzsauren Zinnchlorürlösung durch Kochen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre reduziert und darauf das überschüssige Zinnchlorür mit Bichromat zurücktitriert, wobei Methylenblau selbst als Indikator dient, da es durch den geringsten Überschuß an Bichromat wieder oxydiert und dabei sichtbar wird. Die

[1]) Journ. Chin. Chem. Soc. **3**, 256 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 122 (1936). — [2]) G. B. Malone und E. E. Reid, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3424 (1929). — [3]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1935, S. 117; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 819 (1936).

Methode dürfte sich ihrer Einfachheit halber selbst für laufende Kontrollreaktionen in Betrieben eignen. Elisabeth Drexler.

Zur Acetonbestimmung in Methyl- und Äthylalkohol untersuchten S. D. Sunawala und M. C. T. Katti[1]) verschiedene Methoden der Acetonbestimmung. Sie fanden, daß das Verfahren von J. Messinger[2]) in wäßriger Lösung auch noch in einer Konzentration von 0,5 *mg* in 100 *ccm* genaue Ergebnisse liefert. In Gegenwart von Methylalkohol jedoch werden infolge seiner Reaktion mit Natriumhypojodit zu hohe und unregelmäßige Werte erhalten, wobei als Hauptprodukt Ameisensäure in Ausbeute von 80—90% entsteht. Nimmt man an, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Methylalkohols proportional seiner Konzentration und der Zeit ist, so kann eine logarithmische Gleichung für die oxydierte Gesamtmenge abgeleitet werden, die durch Versuche bestätigt worden ist.

Von anderen Verfahren zur Acetonbestimmung erwies sich das von H. Scott-Wilson[3]) in der Abänderung von W. M. Marriott[4]) als das geeignetste. Es liefert genaue Ergebnisse in Gegenwart von Methyl- und Äthylalkohol und erlaubt den Nachweis von 0,1 *mg* in 100 *ccm*. Der Faktor von Marriott (1 *ccm* n-NH_4CNS-Lösung = 6,12 *mg* Aceton) liefert gute Ergebnisse. Doch sollen beim Versuch nicht mehr als 8 *mg* Aceton vorhanden sein; die Fällung soll mindestens 20 min zur Koagulation stehen bleiben und mindestens das 8- bis 9fache der theoretischen Reagensmenge verwendet werden. Elisabeth Drexler.

Über eine Methode zur Trennung des n-Hexans und des n-Octans von ihren Isomeren berichten B. L Moldawski und S. J. Liwschitz[5]). Durch das Verfahren wird gleichzeitig eine quantitative Bestimmung der Isomeren erreicht.

Die Verfasser benutzen die von A. Schaarschmidt und M. Marder[6]) angegebene Methode der Chlorierung mittels Antimonpentachlorids und arbeiten auf folgende Weise: Zu einer auf 0° C abgekühlten Lösung von Antimonpentachlorid in Chloroform, bezw. Tetrachlorkohlenstoff, werden die zu untersuchenden Gemische von n- und Iso-Kohlenwasserstoffen zugegeben; nach einer bestimmten Zeit zerlegt man die gebildeten Niederschläge mit Alkohol und Salzsäure und titriert die gebildete AntimonIII-mengen mittels Kaliumbromats gegen Methylorange. Es zeigte sich, daß Verbindungen mit Wasserstoff am tertiären C-Atom leicht von verdünnter Antimonpentachlorid-Lösung chloriert werden. Über Phosphorpentoxyd getrocknetes Chloroform gestattete die Chlorierung mittels 0,2—0,3 n-$SbCl_5$-Lösung bei Zimmertemperatur mit genügender Geschwindigkeit. In derartig verdünnter Lösung findet keine induzierte Chlorierung der m-Kohlenwasserstoffe statt. Zur Analyse genügen 0,2—0,5 *ccm* der Kohlenwasserstoffgemische. Elisabeth Drexler.

---

[1]) Journ. Indian Inst. Sci. Ser. A **18**, 115 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1982 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 3336 (1888); vergl. diese Ztschrft. **29**, 696 (1890). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 790 (1912). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **16**, 281 (1913). — [5]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **5** (67), 422 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2785 (1936). — [6]) Angew. Chem. **46**, 151 (1933).

Die quantitative Bestimmung des Indols durch Dialyse. D. C. B. Duff und R. Holmes[1]) vergleichen die Wasserdampfdestillation und die Dialysiermethode zur Bestimmung des Indols als bakterielles Spaltprodukt des Tryptophans und beobachten, daß bei der Dialysiermethode, die sehr viel Zeit spart, ein Gehalt von 8—32 *mg* Indol gut geschätzt werden kann. Zur genaueren Bestimmung ist es erforderlich, daß die Menge des zugesetzten Reagenses von Ehrlich (p-Dimethylaminobenzaldehyd) und die Menge des Dialysates genau die gleiche ist. Die Farbe der Chloroformextraktion muß zur colorimetrischen Bestimmung mit der Standardlösung 1 min nach der Extraktion verglichen werden. Elisabeth Drexler.

Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel. F. J. Sowa, V. G. Arcadi und J. A. Nieuwland[2]) haben eine einfache Art der quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen gefunden. Analog der Halogenbestimmung in organischen Verbindungen, die von E. Chablay[3]), Th. H. Vaughn und J. A. Nieuwland[4]) ausgearbeitet worden ist und bei der durch Behandlung der zu analysierenden Substanz mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Halogene in Natriumsalze übergeführt werden, kann man die Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen vornehmen. Dabei wird durch Behandlung der schwefelhaltigen Substanz mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak der Schwefel in Sulfid und Sulfit übergeführt; nach Oxydation zu Sulfat wird dieses nach der üblichen Methode als Bariumsulfat bestimmt.

Nach einem Bericht von F. E. Williams und E. Gebauer-Fuelnegg[5]) bildet sich jedoch durch die Behandlung mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak bei organischen Sulfiden, Disulfiden und Mercaptanen weder Natriumsulfid noch Natriumsulfit. Trotzdem können Diphenylsulfid und verwandte Verbindungen nach dieser Methode analysiert werden, wenn sie zuerst zu Sulfonen, Sulfoxyden usw. oxydiert werden.

Die Schwefelbestimmung wird daher folgendermaßen ausgeführt: 0,1 *g* der zu analysierenden Substanz wird mit 175 *ccm* flüssigem Ammoniak zersetzt. Bevor man jedoch das zum Lösen dienende flüssige Ammoniak zufügt, wird das Becherglas, das die Probe enthält, durch Einstellen in eine Schale mit flüssigem Ammoniak abgekühlt, um ein Verspritzen durch schnelle Verdampfung zu vermeiden. Wenn beim Umrühren keine vollständige Lösung stattfindet, wird Äther, Monobutylamin oder ein anderes, mit Natrium in flüssigem Ammoniak nicht reagierendes organisches Lösungsmittel langsam zugesetzt bis zur vollständigen Lösung. Nun werden kleine Stückchen von frisch geschnittenem Natrium hinzugefügt, bis eine gleichmäßige Dunkelblaufärbung erreicht

[1]) Canad. publ. Health Journ. **27**, 141 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, 1, 3728 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 49 (1936). — [3]) Ann. Chim. [9] **1**, 510 (1914); vergl. diese Ztschrft. **91**, 83 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 247 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 83 (1933). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 352 (1931).

ist. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf einem Wasserbad bei Raumtemperatur auf etwa 25 *ccm* eingeengt. Darauf werden 3—5 *g* Ammoniumchlorid, in wenigen *ccm* flüssigem Ammoniak gelöst, zur Zerstörung des überschüssigen Natriums zugefügt. Nun wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 75 *ccm* heißem Wasser aufgenommen, die Lösung unter Rühren mit 2 *g* Natriumperoxyd versetzt, erhitzt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zur Vertreibung von Kohlendioxyd und Sauerstoff gekocht und mit 5%iger Bariumchloridlösung versetzt. Das ausfallende Bariumsulfat wird gravimetrisch bestimmt.

Es hat sich gezeigt, daß es zuweilen günstig ist, statt metallischen Natriumstücken eine konz. Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak zu verwenden, besonders wenn dieselbe Reaktion mehrmals ausgeführt wird.

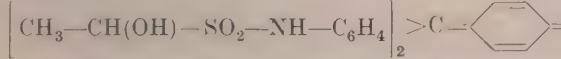
Einem zu niedrigen Ausfall der Analysenwerte bei schwer löslichen Verbindungen wirkt man durch Anwendung kleinerer Proben und eines Überschusses an Lösungsmittel entgegen.

Das beschriebene Verfahren gestattet, eine große Zahl von Schwefelbestimmungen gleichzeitig und ohne Spezialapparaturen schnell und genau durchzuführen. Elisabeth Drexler.

Aldehyde. In einer sehr umfangreichen und ausführlichen Arbeit veröffentlicht P. Rumpf[1]) physikochemische Untersuchungen über die als Schiffsche Reaktion bekannte Farbreaktion auf Aldehyde. In einem ersten Teil wird in geschichtlicher Reihenfolge über die Triphenylmethane und über die in den Jahren 1865—1867 erfolgte Entdeckung der nach H. Schiff benannten Reaktion berichtet. Aus der Literatur ergibt sich, daß bei der Einwirkung der Aldehyde auf Fuchsin in Gegenwart von schwefliger Säure in der Hauptsache drei Reaktionstypen zu unterscheiden sind:

1. Beim Formaldehyd tritt Wasser aus und es entsteht eine Verbindung $—NH—CH_2—SO_3H + H_2O + H_2SO_3$.

2. In der Mehrzahl der Fälle entsteht eine Verbindung folgender Konstitution



3. Gewisse aromatische Aldehyde können sich direkt mit den drei Amingruppen des Fuchsins kondensieren und geben mit schwefliger Säure ein Salz der sehr schwachen Schiffschen Base

$$SO_3H — C\leqslant[— C_6H_4 — NH — CH(OH) — R]_3(SO_3H_2)_3.$$

Durch Messung der Absorption mit Hilfe eines Spektrographen gelingt es nicht, Klarheit in die Schiffsche Reaktion zu bringen. Außerdem sind Wellenlänge und Maximum der Absorption nicht charakteristisch für die einzelnen Aldehyde.

Die Kinetik der Reaktion ließ sich mit einer Photozelle verfolgen. Dabei zeigte sich, daß für die untersuchten Aldehyde die Absorption mit

[1]) Ann. Chim. **3**, 327 (1935).

dem Quadrat der Zeit wächst und daß damit wenigstens zwei aufeinander folgende Reaktionen angezeigt werden.

Für die elektrometrischen Untersuchungen eignen sich bei Anwesenheit von schwefliger Säure am besten die Glaselektroden.

Die elektrometrische Titration ergab, daß die Bisulfitverbindungen der Aldehyde als Natriumsalze sehr starker einbasischer Säuren vorliegen. Aus den Kurven ersieht man, daß sich keine Aminosulfinsäuren vom Typus $R \cdot NHSO_2H$ bilden. Die Bildung solcher Säuren ist auch bei der Schiffschen Reaktion unwahrscheinlich. Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit der Konstitution der Salze des Triarylmethyls. Die Salze des p, p' Diaminotriphenylcarbinols mit einem Molekül irgend einer starken Säure sind die einfachsten Farbstoffe der Triphenylmethangruppe. Die erste Dissoziationskonstante dieser Carbinole wurden elektrometrisch bestimmt. Es konnte ein Parallelismus zwischen Farbe und Ionisation gefunden werden.

Man kann annehmen, daß bei der Entfärbung des Fuchsins durch Aldehyd die α-Aminoalkylsulfongruppe ionisiert ist. Im Großen und Ganzen sind die erhaltenen Resultate doch nicht hinreichend, um einen erschöpfenden Einblick in den Reaktionsmechanismus zu geben.

O. Frhr. v. Lupin.

Alkohole. A. C. Lansing[1]) weist geringe Mengen von Benzol in Alkohol wie folgt nach: Als Reagenzien werden benötigt: Kohlenstofftetrachlorid, Aceton, mit Natriumhydroxyd am Rückflußkühler behandelter und dann abdestillierter Amylalkohol (128—132°), Nitriersäure, enthaltend 70 *g* 20%iges Oleum, 45 *g* konz. Schwefelsäure (D 1,84) und 43 *g* konz. Salpetersäure (D 1,42). Ferner Natriumsulfatlösung, enthaltend 10 *g* wasserfreies Sulfat in 100 *ccm* Lösung, und eine Sodalösung (140 *g* auf 250 *ccm*).

Ausführung: Enthält der zu untersuchende Alkohol mehr als 0,01 Vol.-% Benzol, so ist die Probe mit benzolfreiem Alkohol auf 0,01% zu verdünnen.

40 *ccm* davon und 6 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff bringt man in einen mit Glasstöpsel versehenen Cylinder von 100 *ccm* Inhalt. Bis zur 90 *ccm*-Marke gibt man destilliertes Wasser zu und schließlich 10 *ccm* der Natriumsulfatlösung. Man schüttelt kräftig durch und läßt die Schichten sich trennen. 5 *ccm* der untenstehenden Flüssigkeit pipettiert man heraus, fügt dazu 3 *ccm* der Nitriersäure und schüttelt gut durch. Innerhalb von 10 min schüttelt man noch 2mal und gibt 20 *ccm* destilliertes Wasser zu. Durch Umgießen mischt man und dekantiert schließlich die Hauptmenge des Wassers ab und verwirft sie. Durch Erhitzen der unteren, nur noch wenig Wasser enthaltenden Schichten in einem Schälchen vertreibt man den Tetrachlorkohlenstoff und spült den Rest mittels 1 *ccm* Amylalkohol in das Reaktionsgefäß zurück. Nun gibt man 4 *ccm* Sodalösung zu, mischt und versetzt schließlich mit 1 *ccm* Aceton. Nach dem Mischen beobachtet man die Farbe.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 184 (1935).

Reines Benzol in der Konzentration von 1:10000 gibt eine rote Farbe. Diese Farbe hält sich einige Stunden und geht in ein stumpfes Orangerot über. Bei mehr als 0,01% wird die Farbe zu dunkel und es muß verdünnt werden. Reines Toluol gibt eine leicht braungelbe Farbe, während Xylol (hauptsächlich m-Xylol) eine wenn auch nicht sehr intensive Grünfärbung gibt, die nach 30 min orange wird. Es ist immer notwendig, Blindversuche zu machen. Denaturiertes Gasolin gibt gelbe Farben.

Die Anwesenheit von Chloriden ist zu vermeiden. Eine geringere Salzkonzentration als die angegebene ergibt irreführende Resultate, während höhere Konzentrationen zu Niederschlägen Anlaß geben. Unbedingt notwendig ist der völlige Ausschluß von Wasser in der Nitriersäure.

L. M. Christensen und E. I. Fulmer[1]) berichten über die Analyse von n-Butanol, Aceton und Äthylalkohol in wäßriger Lösung. Bei der Butylacetongärung von Kornmaischen und anderen ähnlichen Substraten werden n-Butanol, Aceton und Äthylalkohol im ungefähren Verhältnis 6:3:1 gebildet. Zur Untersuchung dieses Vorganges ist es daher wünschenswert, die Reaktionsprodukte ihrer Menge nach festzustellen. In zahlreichen Veröffentlichungen sind Methoden dafür angegeben worden, die teilweise im Laboratorium der Verfasser auf ihre Eignung hin untersucht worden sind. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird folgendes Verfahren als einfach, schnell und zuverlässig empfohlen:

Das Gärungsgemisch, welches einem bestimmten Gewicht des Substrates entspricht, wird auf p_H 7,0—7,5 neutralisiert; ungefähr $^1/_3$ davon wird abdestilliert. Gewöhnlich geht man von 100 *ccm* Destillat aus und bezieht alle Rechnungen auf diese Menge. Wenn es sich nur darum handelt, den Gesamtgehalt zu ermitteln, so bestimmt man das spezifische Gewicht bei $25^0/25^0$ und berechnet nach Gleichung 1 die Konzentration, wobei das Verhältnis 6:3:1 angenommen wird. Die Gesamtkonzentration soll 10 *g* in 100 *ccm* nicht übersteigen und soll im allgemeinen unterhalb 5 *g* in 100 *ccm* gehalten werden.

$$\text{Gesamtgehalt } g/100\,ccm = (1{,}0000 - \text{spez. Gew. } 25^0/25^0) \cdot 698 \quad . \quad (1)$$

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes in der eben angegebenen Form kann auch ein Eintauchrefraktometer verwendet werden.

$$R = 13{,}25 + 2{,}646\,B + 1{,}800\,A + 1{,}610\,E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\text{Gesamtgehalt } g/100\,ccm = 0{,}437\,(R - 13{,}25) \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

R ist die Refraktometerzahl, B, A und E sind die Konzentrationen von Butanol, Aceton und Äthylalkohol in $g/100\,ccm$. Bei einem Verhältnis von 6:3:1 gibt Gleichung 3 die wahre Konzentration an.

Sollen die einzelnen Bestandteile für sich bestimmt werden, so geht man von 200 *ccm* wasserfreiem Destillat aus. Man sättigt mit Kochsalz, destilliert ungefähr $^1/_4$ ab und sättigt dieses Destillat mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Die sich abscheidenden Lösungen werden weiterhin mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und sorgfältig fraktioniert.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 180 (1935).

Wenn nur n-Butanol, Aceton und Äthylalkohol vorhanden sind, kann nach der weiter unten angegebenen Methode verfahren werden.

Das Aceton wird nach L. F. Goodwin[1]) bestimmt. Äthylalkohol stört nicht, wenn er nicht in wesentlich größeren Mengen als das Aceton vorhanden ist.

Bestimmung von Äthylalkohol und n-Butanol. 10 *ccm* des ursprünglichen Destillates mit nicht mehr als 5 *g* Alkohol verdünnt man auf 100 *ccm*. 10 *ccm* davon werden in einem Reagensglas (2,5 × 25 *cm*) zu einer kalten Mischung von 10 *ccm* 0,4 n-Kaliumdichromatlösung und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Man wirft zwei Glasperlen hinein und mischt das Ganze gut durch. Das Reagensglas wird mit einem Stopfen, der eine unten rechtwinklig gebogene 1 *mm*-Capillarröhre trägt, verschlossen und in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach 10 min wird abgekühlt und der Inhalt in einem 1 *l*-Erlenmeyerkolben auf 400 *ccm* verdünnt. Man fügt 15 *ccm* einer 20%igen Kaliumjodidlösung hinzu, verkorkt den Kolben und läßt 2 min stehen. Das frei gemachte Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Daneben wird ein Blindversuch ausgeführt. Die Differenz M_1 wird durch die folgende Gleichung 4 ausgedrückt:

$$M_1 = 0{,}92\,B + 0{,}691\,A + 8{,}78\,E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

M_1 bedeutet die Anzahl verbrauchter *ccm* 0,1 n-Dichromatlösung, B, A und E sind die Gewichte in *g* an Butanol, Aceton und Äthylalkohol im ursprünglichen Destillat.

Eine zweite Oxydation wird an einem mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierten Destillat ausgeführt. 20 *ccm* des Destillates werden 2 Stdn. bei 25° mit 40 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff behandelt. 10 *ccm* der wäßrigen Lösung werden abgetrennt, auf 100 *ccm* verdünnt und davon 10 *ccm* wie oben oxydiert. Der erhaltene Wert M_2 wird durch die nachstehende Gleichung 5 ausgedrückt.

$$M_2 = 2{,}75\,B + 0{,}386\,A + 8{,}22\,E + \text{Korrektur} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Extraktion des Butanols ist keine lineare Funktion der Konzentration; die Korrektur gibt die Abweichung von der linearen Funktion mit der Konstanten 2,75.

Tabelle.

Butanol unkorrigiert *g*/100 *ccm*	Korrektur für Gleichung 4									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	0	+ 0,02	+ 0,04	+ 0,06	+ 0,08	+ 0,10	+ 0,12	+ 0,14	+ 0,16	+ 0,18
1	+ 0,19	+ 0,21	+ 0,22	+ 0,24	+ 0,25	+ 0,26	+ 0,27	+ 0,28	+ 0,29	+ 0,30
2	+ 0,31	+ 0,32	+ 0,32	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,32	+ 0,31
3	+ 0,31	+ 0,30	+ 0,28	+ 0,27	+ 0,25	+ 0,23	+ 0,21	+ 0,19	+ 0,17	+ 0,14
4	+ 0,12	+ 0,10	+ 0,07	+ 0,05	+ 0,02	± 0	— 0,03	— 0,06	— 0,09	— 0,11
5	— 0,14	— 0,16	— 0,18	— 0,21	— 0,23	— 0,26	— 0,28	— 0,31	— 0,33	— 0,36
6	— 0,39	— 0,42	— 0,44	— 0,46	— 0,49	— 0,52	— 0,54	— 0,57	— 0,59	— 0,61

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 39 (1920).

Anstatt mit Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren kann man eine zweite Gleichung durch Oxydation unter anderen Bedingungen aufstellen. 10 *ccm* des ursprünglichen Destillats mit nicht mehr als 2 *g* Alkohol in 100 *ccm* werden auf 100 *ccm* verdünnt; davon werden 5 *ccm* zu einer kalten Mischung von 25 *ccm* konz. Schwefelsäure und 10 *ccm* 0,4 n-Kaliumdichromatlösung hinzugefügt. Man verfährt sodann wie bei der Bestimmung des Wertes M_1. Ein Blindversuch wird ähnlich durchgeführt. Die Differenz der Titration, mit 2 multipliziert, ergibt einen Wert N

$$N = 24{,}62\,B + 17{,}68\,A + 8{,}84\,E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 7, 8 und 9 können Äthylalkohol und n-Butanol berechnet werden.

$$B = 0{,}25\,(M_1 - M_2) - 0{,}01\,M_2 - 0{,}07\,A + \text{Korrektur} \quad . \quad (7)$$

$$B = 0{,}057\,(N - M_1) - 0{,}96\,A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$E = 0{,}114\,M_1 - 0{,}788\,B - 0{,}0787\,A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die mitgeteilten Analysen zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die Methode wird als zuverlässig und schnell in der Ausführung empfohlen.

S. S. Aiyar und P. S. Krishnan[1]) berichten über eine Modifikation der Methode von Th. E. Thorpe und J. Holmes[2]) zur Bestimmung von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Propylalkohol nebeneinander. Es wurde gefunden, daß die von Th. E. Thorpe und J. Holmes angegebene Methode bei Anwesenheit von Isopropylalkohol in dem Alkoholgemisch ungenaue Werte liefert. Nähere Untersuchungen zeigten nun, daß sowohl Propylalkohol wie auch Isopropylalkohol Schwierigkeiten bei der Bestimmung boten. Vor allem wurden sie bei dem Verfahren nach Thorpe und Holmes aus dem Petroläther leichter durch Wasser als durch eine gesättigte Salzlösung entfernt. Es ergibt sich aus den Beobachtungen von Aiyar und Krishnan folgende Methode, wenn Isopropylalkohol erwartet wird: 100 *ccm* der alkoholischen Flüssigkeit (Original oder Destillat) mit ungefähr 30% Gehalt werden mit Natriumchlorid gesättigt und mit 50 *ccm* Petroläther geschüttelt. Die Salzsole trennt man ab und wäscht den Petrolätherextrakt zuerst mit 10 *ccm* Salzsole und dann 5mal mit 10 *ccm* Wasser. Man vereinigt die Waschsole und die Waschwasser und destilliert. In 100 *ccm* des Destillats wird der Alkoholgehalt mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Die auf diese Weise gefundenen Werte stimmen mit den errechneten sehr gut überein.

In einer sehr umfangreichen Arbeit über die Methoden des Nachweises und der Bestimmung des Methylalkohols in Flüssigkeiten[3]) und über eine neue Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Methylalkohol bespricht M. Flanzy[4]) im ersten Teil sehr eingehend die bisher in der Literatur veröffentlichten Angaben und kommt dabei zu dem Schluß, daß

[1]) Analyst **60**, 237 (1935). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) **83**, 314 (1903); vergl. diese Ztschrft. **44**, 49 (1905). — [3]) Ann. falsific. **48**, 146 (1935). — [4]) Ann. falsific. **48**, 260 (1935).

1. alle bisherigen Methoden niemals genaue oder auch nur konstante Werte liefern,

2. die Bedingungen bei der Bestimmung durch Oxydation derart sind, daß auch Äthylalkohol in Formaldehyd übergeführt wird,

3. alle Bemühungen, den gebildeten Formaldehyd oder den Methylalkohol auf irgend eine Weise zu isolieren, gescheitert sind.

Im zweiten Teil veröffentlicht nun Flanzy eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols. Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Das Prinzip der Methode besteht

1. in der Überführung der primären Alkohole in die entsprechenden Jodide,

2. in der Trennung der Jodide,

3. in der Regeneration der Alkohole mittels Silberacetats (das Silberjodid wird gewogen) und

4. in der Oxydation in der Kälte, wobei die verbrauchte Menge des Oxydationsmittels bestimmt wird.

Die chemischen Vorgänge werden durch folgende Formeln veranschaulicht:

$$R . CH_2 . OH + XJ \longrightarrow R . CH_2 . J + H_2O$$
$$R . CH_2 . J + CH_3 . COOAg \longrightarrow R . CH_2 . COO . CH_3 + AgJ$$
$$\downarrow$$
$$R . CH_2 . OH + CH_3 . COOH$$

1 Molekül Silberjodid entspricht 1 Mol primären Alkohol. Während der Methylalkohol entsprechend der nachstehenden Formelgleichung oxydiert wird:

$$2\,H . CH_2OH + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 4\,H_2O,$$

werden die übrigen Alkohole in Säuren nach der folgenden Gleichung übergeführt:

$$2\,R . CH_2OH + 2\,O_2 = 2\,R . COOH + 2\,H_2O.$$

Auf Grund dieser Formulierungen kann man nun algebraische Gleichungen aufstellen, mit deren Hilfe man den Gehalt an Methyl- und Äthylalkohol berechnen kann.

Es seien z. B. X und Y die Mengen Methyl-, bezw. Äthylalkohol. Die dem Methylalkohol entsprechenden Mengen Silberjodid sind dann

$$QM = 234{,}8 \times \frac{X}{32},$$

die dem Äthylalkohol entsprechenden Mengen Silberjodid sind dann

$$QE = 234{,}8 \times \frac{Y}{46};$$

die gesamte Menge Silberjodid (Jodierungsfaktor) P berechnet sich dann wie folgt:

$$P = QM + QE = 234{,}8 \times \left(\frac{X}{32} + \frac{Y}{64}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

1 Mol. Methylalkohol benötigt 3/2 Mol. Sauerstoff und 1 Mol. Äthylalkohol benötigt 1 Mol. Sauerstoff. Die Sauerstoffmenge qm für X Methylalkohol ist

$$\frac{32 \times 3}{2} \times \frac{X}{32} = 48 \times \frac{X}{32}.$$

Für Äthylalkohol ist $qe = 32 \times \frac{Y}{46}$. Wenn p der Gesamtsauerstoff-Verbrauch des Gemisches der beiden Alkohole ist, dann ergibt sich

$$p = qm + qe = 48 \times \frac{X}{32} + 32 \times \frac{Y}{46} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

p wird als Oxydationsfaktor bezeichnet.

Aus (1) und (2) folgt:

$$234{,}8 \left(\frac{X}{32} + \frac{Y}{46}\right) = P,$$

$$48 \cdot \frac{X}{32} + 32 \frac{Y}{46} = p,$$

$$X = 2 \times 32 \left(\frac{p}{32} - \frac{P}{234{,}8}\right),$$

$$Y = 3 \times 36 \left(\frac{P}{234{,}8} - \frac{p}{48}\right).$$

Ausführung der Bestimmung.

1. Vorbereitung der Lösung. Von Vorteil ist eine möglichst hohe Konzentration an Methylalkohol. Zu diesem Zweck destilliert man die Ausgangslösung in der üblichen Weise. Übergegangene Aldehyd- und Säuremengen müssen entfernt werden. Zu diesem Zweck fügt man dem Destillat Silbernitrat in geringem Überschuß zu. Am nächsten Morgen zeigt sich mehr oder weniger die Reduktion des Silbers und die Flüssigkeit reagiert sauer. Die Säure wird mit 10%iger Kaliumcarbonatlösung neutralisiert. Nun destilliert man den Alkohol aufs neue und wenn nötig, wiederholt man die Destillation einige Male, wobei nur die flüchtigsten Bestandteile aufgefangen werden.

2. Überführung in die Jodverbindung. In einen Kolben von 30 *ccm* Inhalt, der ein Einleitungsrohr für Kohlensäure besitzt und mit einem Kühler verbunden ist, bringt man 3 *ccm* Jodwasserstoffsäure(D 1.7) und 0.5 *ccm* der gereinigten Lösung. An den Kühler schließt sich mittels einer Schliffverbindung ein Waschgefäß an, das zur Absorption übergehender Säurespuren mit einer Suspension von 10 *mg* Calciumcarbonat in 5 *ccm* Wasser beschickt ist. Schließlich taucht das Ende des Rohres in die Reaktionsflüssigkeit ein, die in 50 *ccm* Wasser 500 *mg* Silberacetat enthält. Silbernitrat ist nach Versuchen nicht geeignet, da sich durch Wechselwirkung Spuren von Aldehyd bilden können. Das Jodierungskölbchen wird mittels eines Glycerinbades auf 90—105° erhitzt, während die Calciumcarbonatsuspension in einem Wasserbad auf etwa 45° erwärmt wird. Der Kühler wird mit Wasser von 45° gefüllt. Auch der Apparat

von S. Zeisel und R. Fanto[1]) kann benutzt werden. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd erwärmt man auf 105°, bezw. 45°. Nach einiger Zeit tritt in der Silberacetatlösung eine leichte Trübung auf. Von da ab läuft der Versuch noch $1^1/_4$ Stde. Die Temperatur der Silberacetatlösung soll 15° nicht überschreiten.

Unter diesen Bedingungen destilliert nur das Jodmethyl über, während Jodäthyl zum größten Teil zurückbleibt.

Um die Reaktion zwischen Jodmethyl und Silberacetat zu beenden, läßt man nach Schluß der Destillation das Gemisch noch 2 Stdn. stehen und destilliert dann langsam, wobei man die Apparatur vor Licht schützt. Das Destillat wird in einem 50 *ccm*-Meßkolben, der mit 5 *ccm* Wasser beschickt worden ist, aufgefangen. Man destilliert solange, bis sich im Rückstand Silberacetatkrystalle zeigen. Das Meßkölbchen wird bis zur Marke aufgefüllt.

Bestimmung des Faktors p. Zu 10 *ccm* Kaliumdichromatlösung, enthaltend 20 *mg* Kaliumdichromat und 5 *ccm* Schwefelsäure von 66° Bé, gibt man in einem Erlenmeyerkolben von 25 *ccm* Inhalt 5 *ccm* des obigen Destillats. Man läßt das Kölbchen über Nacht verschlossen stehen, um die Oxydation vollständig zu Ende zu führen.

Nun führt man die Flüssigkeit in einen 100 *ccm*-Kolben über, gibt 40 *ccm* Wasser zu und fügt 5 *ccm* einer 2%igen Kaliumjodidlösung zu. Nach 2 min titriert man das Jod mit 0.02 n-Natriumthiosulfatlösung mit frisch bereiteter Stärkelösung als Indikator. In einem Blindversuch bestimmt man den Wirkungswert der Kaliumdichromatlösung

$$p = 20 \times \frac{8}{49} \times \left(\frac{N—n}{N}\right) \times 10 \text{ für } 50\ ccm$$

alkoholische Lösung, wobei N die Anzahl *ccm* 0.02 n-Thiosulfatlösung für den Blindversuch und n die für den Versuch verbrauchte Anzahl *ccm* bedeutet.

Bestimmung des Faktors P. Der Rückstand bei der Destillation zur Zerlegung der Jodide besteht aus Silberacetat und Silberjodid. Man versetzt ihn mit 1 *ccm* konz. Salpetersäure und 50 *ccm* destilliertem Wasser und erhitzt zum Kochen. Während des Kochens soll das Volumen durch Zugabe von Wasser möglichst konstant gehalten werden. Das Silberjodid wird abfiltriert, bei 130—150° getrocknet und gewogen. Das Gewicht ist P.

In 0.5 *ccm* der Ausgangslösung können noch 0.05 *mg* Methylalkohol bestimmt werden. Bei einem Verhältnis Äthylalkohol zu Methylalkohol = 1:100 ist die Genauigkeit annähernd 0.5%, bei 1:1000 bis 1:2000 ungefähr 5 bis 10%. Von 100 *mg* Methylalkohol i. *l* bei 50 *g* Äthylalkohol konnten 96 *mg* wiedergefunden werden.

Bei der beschriebenen Methode kommt es vor allem darauf an, mit vollständig reinen Reagenzien zu arbeiten.

In einem 3. Abschnitt werden die einzelnen Phasen der Bestimmung einer eingehenden Kritik unterzogen. Es muß hier ein Hinweis auf die Originalarbeit genügen.

[1]) Diese Ztschrft. **42**, 549 (1903).

Im 4. Abschnitt wird die Methode auf die verschiedensten natürlichen Vorkommen von Alkohol angewendet und gezeigt, daß in jedem Fall geringe Mengen von Methylalkohol aufgefunden worden sind.

F. M. Biffen und F. D. Snell[1]) berichten über analytische Eigenschaften von handelsüblichen sulfurierten Alkoholen. In der Industrie werden seifenähnliche Produkte verwendet, die durch Sulfurierung von Fettalkoholen hergestellt werden. Nur wenige Arbeiten sind bis jetzt über ihre analytische Bestimmung erschienen. Doch sind diese Verfahren nicht geeignet, so daß nach neuen Wegen gesucht werden muß. Die vorliegende Bearbeitung führte zum Ziel hinsichtlich des qualitativen Nachweises, während die quantitative Bestimmung nur annähernd erreicht wurde.

Für die Untersuchung standen drei Produkte zur Verfügung: Duponol WAC, Duponol WAD und Duponol ME.

Analytische Methoden. Die bei 110° getrockneten Proben wurden nach 9 Tagen gewichtskonstant. Mittels der Xylolmethode wurde die Feuchtigkeit bestimmt. Sie betrug nur 0,80 –1,20%. Die Verluste beim Trocknen sind daher in anderer Weise zu erklären.

Ätherextrakt. Der Ätherextrakt nach mehr als 8stündiger Extraktionszeit war sehr gering (3,4—7,8%). Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand näher untersucht. Dabei gingen aber flüchtige Bestandteile fort, da das Gewicht des Rückstandes immer geringer war, als aus der Differenz des extrahierten Produktes hervorging. Der Ätherextrakt war ein gelbes, bei 30° C durchsichtiges Öl. Die Konstanten waren:

	WAC	WAD	ME
Säurewert ...	15,4	14,8	24,0
Jodzahl	—	9,0	9,8

Die Extrakte sind Gemische von Fettalkoholen, Fettsäuren und unverseiftem Fett. In der Annahme, daß als Ausgangsprodukt Cocosnußöl verwendet wurde, könnten im Ätherextrakt sein: Dodecyl-Alkohol, Laurinsäure und Cocosnußöl.

Alkoholextrakt. Dem Trocknen des Extraktes ist große Sorgfalt zuzuwenden. Gegen Ende muß über Calciumchlorid getrocknet werden. Die Extraktmengen schwanken sehr stark.

Konstanten	WAC	WAD	ME
Säurezahl	1,7	2,5	1,9
Jodzahl	0,3	0,5	0,4
Asche (500° C) .	29,77	23,44	24,18
SO_3 in der Asche	16,71	13,18	13,62.

Die organisch gebundenen Sulfate wurden einmal nach der Benzidin- und dann nach der Hart-Grimshaw-Methode bestimmt. In beiden Fällen wird zufriedenstellend die gesamte Alkylsulfatmenge erfaßt, bei letzterer Methode sogar in Anwesenheit von Seifen.

Eine Ätherextraktion der mit Säuren hydrolysierten Produkte ergibt die in Freiheit gesetzten Laurinalkohole nebst anderen Fetten.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 234 (1935).

Asche. Zur Aschenbestimmung verwendet man 1 *g* und erhitzt nicht zu hoch, da Natriumsulfat bereits bei 884° C schmilzt. Die Asche besteht in der Hauptsache aus Natriumsulfat, Natriumchlorid und etwas Natriumcarbonat.

Quantitative Methoden:

Benzidinmethode. Die Werte können als gut angesehen werden, zumal sie um weniger als 0,5% differieren. Die Methode ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Seife oder sulfonierten Ölen.

Die Bestimmung der organischen Sulfate ergab Werte, die auch bei Anwesenheit von Seife gut sind.

Der Verlust bei 110° C steht in einem konstanten Verhältnis zu dem wahrscheinlichen Gehalt an Natriumalkylsulfat.

Die Bestimmung des Ätherlöslichen ist in Gegenwart von Seife und sulfonierten Ölen nur mit Korrekturen genau.

Die Alkoholextrakte sind ein Maß für die Natriumalkylsulfate. Es ist zu beachten, daß Natriumsulfat bei Gegenwart von Natriumalkylsulfat in Alkohol löslich ist. O. Frhr. v. Lupin.

Über die Zersetzung von Fructose im Quarzlicht bei Gegenwart von Pyridin hat R. Cantieni[1]) berichtet. Fructose wird in wäßriger Lösung in Quarzlicht unter Gasausscheidung (Kohlenoxyd) zersetzt. Es wird untersucht, in welchen Sinne Pyridin auf die Zersetzung von Fructose im Quarzlicht einwirkt. Fructoselösungen von konstanter Konzentration werden mit Pyridinmengen von 50—$^{1}/_{10000}$% versetzt und in einem Quarzkolben 1 Stde. lang dem Licht der Quarzlampe ausgesetzt.

Ergebnisse:

1. Fructoselösungen, die mehr als 1% Pyridin enthalten, geben im Quarzlicht keine Gasentwicklung. (Die Lösungen färben sich braun).

2. Fructoselösungen mit weniger als 1% Pyridin zeigen im Gaslicht Gasausscheidung. (Die Lösungen färben sich gelb).

3. Die Gasmengen nehmen zu mit abnehmender Pyridinmenge.

4. Zwischen 0,1 und 1% Pyridinzusatz hört die Gasentwicklung auf.

5. Zwischen 0,001 und 0,0001% Pyridin hört die Einwirkung von Pyridin auf die Gasentwicklung auf. (Bei 0,0001% Pyridin wird ebensoviel Gas entwickelt wie ohne Zusatz).

Aus 2—5 ergibt sich die Möglichkeit, Pyridin in sehr verdünnten Lösungen mit Hilfe von Fructose im Quarzlicht quantitativ auf gasometrischem Wege zu ermitteln. O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee und Kakao, bezw. Schokolade. Eine Methode zur Bestimmung des Coffeins in coffeinfreiem Kaffee

[1]) Helv. Chimica Acta **17**, 1492 (1934); vergl. auch diese Ztschrft. **103**, 336 (1935).

beschreiben A. Faure und R. Pallu[1]). 50 *g* Kaffeepulver werden danach zwischen Glaswolle im Soxhletapparat mit feuchtem Chloroform ausgezogen; gegen Ende dieser Behandlung gibt man noch etwas Chloroform zu. Man behandelt dann in wäßriger Lösung mit Paraffin und filtriert bei 5°. Hierauf zieht man den Abdampfrückstand mit Chloroform aus, verdampft den Auszug, löst den Rückstand in Wasser, behandelt mit Permanganat und Wasserstoffsuperoxyd und schüttelt endlich das Coffein mit Chloroform aus. Der Schmelzpunkt des Coffeins lag bei 220—225°.

Über den Gehalt der coffeinfreien Kaffeesorten an Coffein und ihren Wert in der Ernährung berichten A. Guillaume und Ch. Lefranc[2]). Zur Coffeinbestimmung werden 25 *g* Kaffeepulver mit 20 *ccm* verdünntem Ammoniak verrührt (1 Stde.) und darauf 2mal mit 100 und 2mal mit 50 *ccm* Essigester ausgezogen. Die Auszüge werden auf dem Wasserbad im Vakuum abdestilliert. Nach Zusatz von 5 *ccm* 5%iger Schwefelsäure zum Rückstand und nach weiterem Zusatz (nach 10 min) von 40 *ccm* Wasser wird aufgekocht und nach Zusatz von 1 *g* Paraffin durch ein feuchtes Filter kalt filtriert. Zur Reinigung macht man ammoniakalisch und läßt 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung 1 Stde. unter Schütteln einwirken. Den Permanganatüberschuß zersetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure, bringt das Ganze 15 min in ein siedendes Wasserbad, filtriert und wäscht aus. Das Filtrat wird dann 4mal mit 20 *ccm* Chloroform extrahiert. Der Chloroformauszug wird nach Abdestillieren des Chloroforms 30 min im Vakuum bei 100° getrocknet. Das Coffein ist 95%ig; in einer Tabelle werden die Ergebnisse der Untersuchung mitgeteilt.

G. R. Janssen und V. R. Dehut[3]) weisen darauf hin, daß die meisten Störungen bei der Untersuchung von Milchschokoladen auf den Gehalt an Milchpulver zurückzuführen sind. Die Berechnung des Milchpulvergehaltes aus Lactose- und Caseingehalt ist fehlerhaft. Die Ermittlung des Milchpulvergehaltes gelingt jedoch, wenn man die Einzelbestandteile feststellt. Die Stammformel läßt sich dann mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ aufstellen.

Zur Ermittlung des Kakaogehaltes im Haferkakao ist nach Fr. Haun[4]) die Jodzahl des extrahierten Fettes nicht geeignet. Bessere Ergebnisse liefert die Heranziehung des Protein- und Kalkgehaltes, sofern man die Zusammensetzung der Ausgangsprodukte kennt. Die Jodzahl des extrahierten Fettes ist nur brauchbar, wenn der Fettgehalt des verwendeten Kakaos bekannt ist.

Mit der Frage, wie man den reduzierenden Zucker in Schokoladen bestimmen soll, hat sich M. Allinne[5]) befaßt. Nach den üblichen Reduktionsmethoden wurde in Schokoladen stets reduzierender Zucker ge-

[1]) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris (1934). Commun. 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2854 (1936). — [2]) Bull. Sciences Pharmacol **42**, 14 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 220 (1936). — [3]) Bull. officiel. Office int. Cacao Chocolat **5**, 299 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3594 (1935). — [4]) Deutsch. Lebensm.-Rdsch. 1936, S. 96. — [5]) Ann. falsific. **29**, 155 (1936).

funden, der von der mehr oder weniger langen Erhitzung der Schokolade herrührt. Um diese Mengen möglichst genau zu erfassen, schlägt der Verfasser eine Methode vor, die exakte Werte liefert: 5 *g* Schokolade werden mit lauwarmem Wasser ausgezogen, bis der Extrakt 100 *ccm* beträgt. 10 *ccm* davon werden in einem graduierten Zentrifugenrohr mit neutraler 5%iger Bleiacetatlösung versetzt, bis keine Fällung mehr auftritt (etwa 1 *ccm*). Man zentrifugiert 15 min, setzt ohne zu trennen 1 Tropfen Bromthymolblau und tropfenweise gesättigte Natrium-Phosphatlösung zu, bis eine blaue Farbe auftritt. Dann ergänzt man mit Wasser auf 12 *ccm* und zentrifugiert 5 min. 2 *ccm* der überstehenden Flüssigkeit bringt man in ein bei 25 *ccm* geeichtes Reagensrohr und gibt 2 *ccm* alkalische Kupfertartratlösung (12 *g* Natriumtartrat, 7 *g* Na_2CO_3, 20 *g* $NaHCO_3$, gelöst in 600—700 *ccm* Wasser, — 5 *g* Kupfersulfat, gelöst in 200 *ccm* Wasser, aufgefüllt zum Liter) zu. In ein zweites gleiches Rohr gibt man 2 *ccm* einer Glucoselösung (0.01 *g* in 100) und 2 *ccm* der Tartratlösung. Beide Röhren erhitzt man 10 min im siedenden Wasserbad ohne zu schütteln. Man kühlt dann 1 min in kaltem Wasser. In beide Röhren gibt man 2 *ccm* Folin-Reagens. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hat (nach 2—3 min) ergänzt man mit Wasser auf 25 *ccm*. Man schüttelt um und mißt die Farbe der beiden Lösungen in einem Colorimeter gegeneinander. Das Folin-Reagens wird wie folgt bereitet: Man löst 150 *g* Natriummolybdat ($Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$) in 300 *ccm* Wasser, filtriert die Lösung in einem geeichten Literkolben und wäscht mit 75 *ccm* Wasser aus. Zur Oxydation reduzierender Substanzen setzt man einige Tropfen Brom zu. Sobald das Brom gelöst ist, läßt man 1 Stde. stehen, setzt unter Umschütteln 225 *ccm* 85%ige Phosphorsäure und dann 150 *ccm* Schwefelsäure (1 — 3) zu. Durch die Mischung leitet man $^1/_2$ Stde. einen Luftstrom, um die letzten Spuren Brom zu entfernen. Jetzt setzt man 75 *ccm* 99%ige Essigsäure zu und ergänzt nach dem Umschütteln mit Wasser zum Liter. R. Strohecker.

Mit dem Vorkommen von Piperidin im schwarzen Pfeffer haben sich E. Späth und G. Englaender[1]) befaßt. Sie konnten einwandfrei nachweisen, daß im schwarzen Pfeffer neben Piperin auch Piperidin vorhanden ist, und zwar als freie Base oder als einfaches Salz. Bei den milden Versuchsbedingungen der Verfasser war eine Bildung des Piperidins aus Piperin nicht möglich. R. Strohecker.

Enzymuntersuchungen. I. A. Smorodinzew und J. N. Laskowskaja[2]) haben die Veränderungen der Fleischeiweißstoffe durch die Bestimmung der Verdauung mittels Pankreatins verfolgt. Nach ihren Versuchen stellt der Grad der Fleischverdaulichkeit durch Pankreatin 1 Stde. nach der Abschlachtung eine konstante Größe dar, die einer Säurezunahme von 1,3 *ccm* 0,2 n-Kalilauge (s. u.) entspricht. Unabhängig von der Aufbewahrungstemperatur liegt das Maximum der Verdaulichkeit des Fleisches in der 6. Stde. nach der Abschlachtung,

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 2218 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 355 (1935).

wobei die Aufbewahrungstemperatur keinen Einfluß ausübt. In späteren Stadien bleibt die Verdaulichkeit des Fleisches hinter derjenigen der 1. Stde. zurück. Bei verschiedenen Tieren ist der mittlere Verdaulichkeitszuwachs konstant. Eiweißveränderungen werden durch ein Ansteigen der Aufbewahrungstemperatur des Fleisches von 1—3° auf 37° beschleunigt, ohne aber den Kurvenverlauf zu ändern. Die Bestimmung der Verdaulichkeit wurde in folgender Weise durchgeführt: In einem 30—40 *ccm* fassenden Reagensglas gibt man zu 2 *ccm* Enterokinaselösung (1 *ccm* Auszug — 1 *ccm* Glycerin) rasch 2 *ccm* Wasser und 1 *ccm* frisch zubereitete wäßrige Fermentsuspension (Pankreatin), von der 1 *ccm* 10 *mg* Trockenpräparat entspricht. Man erwärmt die Mischung 30 min im Wasserbad auf 36—37°, wobei die Enterokinase das Ferment aktiviert. Wird als Substrat Gelatine verwendet, so gibt man nach der Aktivierung 2 *ccm* N-Ammoniumpuffer ($NH_4Cl - NH_3$ im Verhältnis 2:1) und darauf rasch aus angewärmter Pipette 5 *ccm* 37° warme 15%ige Gelatinelösung zu. Man verschließt, schüttelt um und beläßt 1 Stde. bei 36—37°. Nach der vorgeschriebenen Zeit gibt man das Verdauungsgemisch in einen Erlenmeyerkolben, der 2 *ccm* einer 0,5%igen Thymolphthaleinlösung enthält. Außerdem gibt man 4 *ccm* Wasser, 15 *ccm* 96%igen Alkohol und soviel alkoholische 0,5 n-Kalilauge zu, daß der Farbton nach Blaugrau oder Grungrau umschlägt. Hierauf setzt man 160 *ccm* siedenden 96%igen Alkohol zu und titriert wieder auf denselben Farbton. Durch die Titration werden nicht nur Polypeptide, sondern auch Aminosäuren erfaßt. Der Verbrauch wird in *ccm* 0,2 n-Kalilauge angegeben. Nebenher wird ein Blindversuch angestellt. Die Differenz zwischen beiden Werten gibt den Zuwachs an Acidität an, der von der **Spaltwirkung des Fermentes abhängt.**

Ein Verfahren zur Bestimmung der Proteinasewirkung von Papainproben beschreiben A. K. Balls, T. L. Swenson und L. S. Stuart[1]. Es beruht auf der Verdauung von Casein bei seinem isoelektrischen Punkt und anschließender Proteinspaltung durch alkoholische Titration nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz. Um die Wirkung von Peptidasen und anderen Fermenten fernzuhalten, wurde die Verdauungszeit auf 20 min beschränkt.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Invertaseaktivität empfehlen W. R. Johnston, S. Redfern und G. E. Miller[2]. Die Methode beruht auf der Bestimmung von Enzymeinheiten, „Invertons" genannt. Die Messungen wurden mit einer 5%igen Saccharoselösung ausgeführt, die auf $p_H = 4.6$ gepuffert wurde. 100 *g* Saccharose wurden in Wasser gelöst, mit 50 *ccm* Acetatpuffer 4,6 nach Walpole versetzt und bei 25° auf 1 *l* aufgefüllt. Die verdünnte Enzymlösung enthielt 1—10 *mg* Original-Enzymkonzentrat im *ccm* der Lösung. 25 *ccm* der verdünnten Enzymlösung wurden dann bei 20° in einen 200 *ccm*-Kolben pipettiert; der Kolben wurde in einen Thermostaten, der auf 25° eingestellt war, gebracht. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Lösung unter

[1] Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 140 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**. I. 2854 (1936). — [2] Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 82 (1935).

Umschütteln mit 25 *ccm* der 10%igen Saccharoselösung versetzt, wobei die Zeit der Zugabe genau notiert wurde. Die Mischung wurde nunmehr 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 min bebrütet (25°). Die Reaktion wurde durch Zusatz von 0,5 *ccm* 15 n-Ammoniaklösung unterbrochen, wodurch gleichzeitig auch die Mutarotation aufgehoben wurde. Nach einiger Zeit (5—120 min) polarisierte man im 400 *ccm*-Rohr. Der Blindversuch wurde in jedem Falle mit 25 *ccm* Enzymlösung, 0,5 *ccm* Ammoniak und 25 *ccm* Saccharoselösung ausgeführt. Nach den Verfassern entspricht ein „Inverton" dem Inversionsbetrag von 5 *mg* Saccharose je Minute bei 25°. Dieser Wert entspricht 112 Enzymeinheiten je Gramm Standardinvertase. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

von

R. Strohecker. K. Fresenius. Erika Frohwein.

Die Verwendung von Olivenöl als Schmieröl für Motoren wird von B. Angla[1]) vorgeschlagen. Der Vergleich der charakteristischen Konstanten des Olivenöles mit denjenigen der allgemein verwendeten Mineralöle zeigt, daß Mineralöle vorteilhaft durch Olivenöle ersetzt werden können. Praktische Versuche kamen zu dem gleichen Ergebnis.
R. Strohecker.

Teer. Bemerkungen zur analytischen Bestimmung des Koksgehaltes in Säureteeren bringt E. L. Lederer[2]) Der Koksgehalt eines Säureteers wird bisher in der Praxis dadurch bestimmt, daß man den Gehalt an in Schwefelkohlenstoff Unlöslichem in Prozenten mißt (p_1) und davon den Prozentgehalt an Asche (p_2) abzieht. Diese Bestimmungsmethode hat den Fehler, daß in vielen Fällen die Asche bildenden Substanzen im unveraschten Säureteer nicht in der gleichen Zusammensetzung vorhanden sind wie im in Schwefelkohlenstoff Unlöslichen, da sie sich nicht nur aus nicht wasserhaltigen mineralischen Bestandteilen zusammensetzen. Im Gegenteil bestehen diese Substanzen im ursprünglichen Säureteer aus mehr oder weniger wasserhaltigen Salzen, die beim Veraschen in die wasserfreien Oxyde übergehen und als solche gewogen werden. Der Verfasser erläutert dies an einem Säureteer, in dem ein Industrielaboratorium für p_1 6,10 und für p_2 1,84% gefunden hatte und daraus einen Koksgehalt von 4,26% errechnete. Die Asche bestand aus Eisenoxyd; es erwies sich aber, daß dieses in dem Säureteer in Form von wasserhaltigem Ferrosulfat vorlag. Da nun Ferrosulfat und Ferrioxyd sich in den Äquivalentzahlen schon wie 2:1 verhalten, so hätte man bei wasserfreiem Ferrosulfat von p_1 nicht nur p_2, sondern $2 \times p_2$ abziehen müssen. Aus weiteren Untersuchungen wurde jedoch geschlossen, daß das Ferrosulfat in der schwerlöslichen Form $FeSO_4 . 5\,H_2O$ (nicht in der leichtlöslichen Form $FeSO_4 . 7\,H_2O$)vorhanden war. Da nun das Molekulargewicht von Eisenoxyd etwa 160, von $FeSO_4 . 5\,H_2O$ etwa 242 ist, so verhalten sich die Äquivalentgewichte wie 1:3,03. Im vorliegenden Fall

[1]) Ann. falsific. **29**, 92 (1936). — [2]) Petroleum **30**, Nr. 34, 3 (1934).

war also der Koksgehalt $p_1 - 3{,}03 \cdot p_2 - 6{,}10 - 5{,}58 - 0{,}52\%$ und nicht wie oben errechnet 4,26%.

Über Untersuchung von Stahlwerksteeren berichten H. J. van Royen, H. Grewe und K. Quandel[1]). Es wird eine Reihe von bisherigen Verfahren der Stahlwerksteerprüfung nachgeprüft, es werden Verbesserungsvorschläge gebracht und folgende Richtverfahren und Nachprüfungen vorgeschlagen:

A. Probenahme: Sie erfolgt meist aus den angekommenen Kesselwagen, die bei dickflüssigen Teeren angewärmt sein müssen, mit Hilfe eines Stechhebers; dieser besteht aus einem 2,5 m langen Eisenrohr von 3—5 *cm* lichter Weite, das am unteren Ende mit einem nach oben konisch zugeschliffenen Stopfen verschlossen werden kann. Der Stopfen ist an einer durch das Rohr gehenden eisernen Stange an der oberen Handhabe befestigt. Man taucht den geöffneten Stechheber bis auf den Boden des Kesselwagens ein, zieht die Stange hoch, verschließt damit den Heber, hebt ihn gefüllt aus dem Probegut heraus und läßt den Inhalt in ein bereitgehaltenes reines, trockenes Gefäß ab, so daß man eine Probe von etwa 10 *kg* erhält. Der Stahlwerksteer ist meist wasserfrei; sollte ausnahmsweise etwas Wasser sich obenauf gesammelt haben, so ist die Probe nach der Vorschrift im Normalblatt DIN DVM 3651 zu nehmen. Die Probe wird dann so lange in einen Behälter mit warmem Wasser gestellt, bis sie dünnflüssig geworden ist (Dünnteer bei etwa 60° C, Dickteer bei etwa 80° C). Keinesfalls darf über freier Flamme oder auf einer Heizplatte angewärmt werden. Vor Entnahme einer Einzelprobe hat man den Teer mit einem 2 *mm* dicken Eisendraht, der am unteren Ende zu einer senkrecht zur Stabachse stehenden Spirale von etwa 60 *mm* ⌀ aufgerollt ist, durchzurühren.

B. Spezifisches Gewicht: Es wird a) mittels der Senkwaage (Spindel) bei Dünnteer und Dickteer zwischen 50 und 80° C bestimmt. Man hat darauf zu achten, daß während des Einsinkens der Spindel die einmal gewählte Temperatur durch ein Wasserbad konstant gehalten wird. Das Wasser im Außengefäß, das 400 *mm* hoch ist und 30 *mm* ⌀ hat, soll dabei etwa 2 *cm* höher stehen als der Teer im Standcylinder. Man wartet, bis Teer und Wasser gleiche Temperatur haben, rührt mit einem geeigneten Draht nochmals gut durch und beobachtet die einzusetzende Spindel, bis sie nicht weiter einsinkt. Da der Teer an der Spindel hochkriecht, sind für den sich bildenden Wulst so viel Skalenteile dem Ablesungsergebnis zuzuzählen, als 1 *mm* auf der Skala der betreffenden Spindel ausmacht. Benutzt man eine Spindel nach DIN DVM 3653 mit der Aufschrift: „Ablesung am oberen Wulstrand", so ergibt die abgelesene Zahl ohne weiteres das spezifische Gewicht bei der gewählten Bestimmungstemperatur. Temperaturberichtigung: für jeden Grad C, den die Prüfungstemperatur des Teeres mehr als 20° C beträgt, ist dem Ablesungsergebnis die Zahl 0,00065 zuzurechnen. Die zu dem Versuch benutzte Spindel ist vorher mit einer von der Physikalisch-Technischen

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 479 (1935).

Reichsanstalt geeichten Spindel zu vergleichen. Der Prüffehler beträgt $\pm 0{,}005$. b) durch Auswägen. An einem Meßkolben von etwa 100 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen 100 E Denog 48 wird etwa 2 *cm* unterhalb des Schliffes eine rundherum laufende Marke eingeritzt. Das Kölbchen nebst Stopfen wird zunächst trocken gewogen (Gewicht a). Dann wird es mit Wasser bis zur Marke gefüllt und wieder gewogen (Gewicht b), wieder geleert, vollkommen ausgetrocknet und mittels eines langstieligen Trichters bis zu etwa $^2/_3$ seines Inhaltes mit dem angewärmten, gut durchgerührten Teer gefüllt; der Trichter wird dann vorsichtig herausgezogen, ohne daß er die Kolbenwand oberhalb der Marke berührt. Zur Entfernung von Luftblasen, die im Teer vorhanden sein können, erwärmt man nun den Kolben je nach Zähflüssigkeit des Teers in einem elektrisch geheizten Sandbad 1 Stde. lang auf 50—80° C, läßt ihn dann auf Zimmertemperatur abkühlen und wägt Kolben + Teer (Gewicht c). Anschließend füllt man mit Hilfe einer Bürette mit Wasser bis zur Marke in der Weise auf, daß der Kolbenhals über der Marke, besonders auch der Schliff, vollkommen trocken bleibt. Jetzt wird wieder gewogen (Gewicht d).

Man erhält dann das unberichtigte spezifische Gewicht:

$$\frac{m}{w} = \frac{c - a}{b + c - (a + d)}.$$

Das wahre spezifische Gewicht ist dann $S = \frac{m}{w} \cdot (Q - \lambda) + \lambda$. Der Wert Q (spezifisches Gewicht des Wassers bei der Prüftemperatur) ist aus einer Zahlentafel zu entnehmen, die im Original enthalten und aus den Wärmezahlentafeln der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von L. Holborn, K. Scheel und F. Henning entnommen ist. Für λ (Dichtigkeit der Luft, bezogen auf Wasser) wird der Wert 0,0012 eingesetzt.

C. Probedestillation des Teeres und Erweichungspunkt des Teers: Als Destillationsgefäß wird eine eiserne kugelige Blase von 124 *mm* lichter Weite von etwa 1 *l* Inhalt, 1 *mm* Wandstärke mit 40 *mm* langem Hals von 34 *mm* lichter Weite benutzt. Vor jeder neuen Destillation sind die Teerreste der vorhergehenden durch Ausbrennen zu entfernen. Der Kolbenhals wird durch einen Kork verschlossen, der den unten abgeschrägten gläsernen Einkugeldestillationsaufsatz aufnimmt. Dieser hat 16 *mm* äußeren Rohrdurchmesser, 32 *mm* Kugeldurchmesser; die Länge vom unteren schrägen Ende bis zur Kugelmitte beträgt 75 *mm*. von da bis zur Mitte des schrägen Übergangsrohres 30 *mm* und von da bis zum oberen Ende 45 *mm*. Mithin ist die Gesamtlänge 150 *mm*. Das seitliche Ansatz-Übergangsrohr ist 116 *mm* lang, hat 11 *mm* äußeren Durchmesser und ist im Winkel von etwa 75° abwärts geneigt. Der Destillationsaufsatz soll so im Kork sitzen, daß die Entfernung von Mitte Ansatzrohr bis zum unteren Ende des Halses der Eisenblase 90 *mm* beträgt. In den Aufsatz wird durch einen Korkstopfen ein Thermometer (Einschlußthermometer 0—360° Denog 18) eingesetzt, das von Zeit zu Zeit mit einem amtlich geeichten zu vergleichen ist (siehe unten). Die Quecksilberkugel des Thermometers hat in der Mitte der kugelförmigen Erweiterung des

Destillationsaufsatzes zu stehen. Die Eisenblase wird in den Destillationsofen eingesetzt. Dieser ist ein aus Eisenblech geschweißtes rundes Luftbad von insgesamt 370 *mm* Höhe, 167 mm ∅, mit einem oberen ringförmigen Blechmantel von 200 mm ∅ und 110 *mm* Höhe. Er wird durch drei angenietete Stützen getragen, greift 64 *mm* über das untere Gefäß über, das mit Luftlöchern und einer Tür zum Einbringen des Teclubrenners (Ausführung Heintz, Rohrdurchmesser 11 *mm*) versehen ist. Der obere offene Teil wird während des Erhitzens durch zwei halbkreisförmige Asbestplatten, die einen Ausschnitt für den Kolbenhals haben, abgedeckt. An das Ansatzrohr des Destillationsaufsatzes schließt sich mittels eines Korkes das Kühlrohr von 2 mm Wandstärke und 30 *mm* lichter Weite bei 800 *mm* Länge an. Es liegt in einer wenig kürzeren, mit einer etwa 4 *mm* dicken Asbestschicht umkleideten Rinne aus 2 *mm* dickem Kupferblech, die das Glasrohr etwa zu $^2/_3$ umschließt, so daß man die Vorgänge im Rohr von oben beobachten kann. Zur Erwärmung der Kupferrinne ist etwa 180 *mm* vom unteren Ende eine halbkreisförmige Kupferplatte von etwa 105 *mm* Breite seitlich angesetzt, die zu Beginn der Destillation durch die kleine Flamme eines Bunsenbrenners so lange erwärmt werden kann, als noch ein Erstarren des Destillats im Kühlrohr zu befürchten ist. Die einzelnen Fraktionen werden in gewogenen Glaskölbchen von 500 *ccm* Inhalt (Jenaer Weithalsstehkolben Denog 10) aufgefangen, indem man die Kolben über das Kühlrohr schiebt. Die benutzten Thermometer altern bei den hohen Temperaturen rasch und deshalb sind sie öfters nachzueichen. Dies hat in einem passenden, mit Mineralöl gefüllten Blechgefäß von etwa 200 *mm* ∅ und 300 *mm* Höhe zu geschehen. Das Bad wird von unten geheizt und ist zum Schutz gegen schnelle Wärmeableitung mit einem Asbestmantel umgeben. Die Eichungen finden bei 100°, 200° und 300° C statt. Die Thermometer haben bis etwa 5° unter die angegebenen Temperaturen in das Ölbad einzutauchen, doch darf die Thermometerkugel auch bei 300° C sich dem Boden des Gefäßes nicht unter 5 *cm* nähern. Ferner hat man zur Erlangung eines einwandfreien Resultates das Ölbad beständig zu rühren.

Ausführung. In die gewogene Eisenblase werden etwa 500 *ccm* gut durchgemischter, erwärmter Teer gegeben. Nach dem Abkühlen wird die genaue Einwage ermittelt, die Apparatur zusammengestellt, die kleine Flamme des Bunsenbrenners unter der Platte der Kupferrinne entzündet und die Flammenhöhe so reguliert, daß nichts im unteren Teil des Kühlrohrs erstarrt. Nach einiger Zeit ist das Erhitzen der Rinne nicht mehr nötig. Während des Heizens der Rinne beginnt man auch mit dem Erwärmen der Blase. Die Anheizzeit von Beginn bis zum Übergang des ersten Tropfens soll etwa 20 min betragen. Die Destillationsgeschwindigkeit ist stets gleich zu halten, und der Teclubrenner im Ofen ist so zu regeln, daß 20 Tropfen in 10 Sek. übergehen. Bei steigender Temperatur ist die Wärmezufuhr so zu vergrößern, daß die vorgeschriebene Tropfenzahl auch bis zum Schluß der Destillation eingehalten wird. Gezählt werden die Tropfen am unteren Ende des Kühlrohrs. Das

Wechseln der Vorlage erfolgt jedesmal dann, wenn die für die einzelnen Fraktionen vorgeschriebenen Höchsttemperaturen erreicht sind in der Weise, daß eine Unterbrechung der Destillation nicht eintritt. Mehrmaliges Herauf- und Heruntergehen mit der Destillationstemperatur („Treiben") ist unzulässig. Die Temperaturen der einzelnen Fraktionen sind: Leichtöl bis 170° C, Mittelöl 170—230° C, Schweröl 230—270° C (siehe unter E), Anthracenöl 270—360° C. Eine Berichtigung für den herausragenden Faden des Thermometers wird nicht vorgenommen und bei 360° C wird die Destillation abgebrochen. Sodann werden die Gewichte der einzelnen Fraktionen durch Zurückwägen der Kölbchen ermittelt; ferner wird das Kühlrohr mit den darin haftenden Rückständen gewogen, anschließend mit Watte ausgewischt, zurückgewogen und der Gewichtsunterschied der Anthracenölfraktion zugezählt. Der Pechrückstand wird heiß ausgewogen. Prüffehler beim Pechgehalt $\pm 1{,}5\%$. Der Erweichungspunkt des Pechs wird bestimmt, indem das ausgewogene, noch flüssige Pech nach Abkühlung auf etwa 150° C auf ein verzinktes Eisenblech gegossen wird: sobald das Pech erkaltet ist, nimmt man es mit einem Messer oder Spatel herunter, pulvert und mischt es gut durch, schmelzt eine Probe des Pulvers in einem Tiegel im Trockenschrank und bestimmt hiervon nach DIN 1995 und DIN 1996 den Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow[1]). Versuche zeigten, daß die gläsernen Barta-Röhrchen zuverlässigere Resultate gaben als die Messingröhrchen.

D. Wassergehalt: Zeigt sich bei der Probedestillation Wasser, so kann es nach dem Xylolverfahren[2]) wie folgt bestimmt werden: 200 *g* Teer werden mit 200 *ccm* Xylol aus einem Rundkolben von 500 bis 600 *ccm* Inhalt destilliert: die übergehenden Dämpfe werden von dem Kolben durch ein schräg aufsteigendes Glasrohr einem senkrecht stehenden Liebigkühler zugeführt, dessen Kühlrohr in ein Meßgefäß mündet, das eine Ablesung von 0,05 *ccm* zuläßt. Destillationsrohr, Kühler und Meßgefäß sind vor der Destillation mit einer warmen Lösung von Natriumdichromat in 80%iger Schwefelsäure fettfrei zu machen und mit Wasserdampf und einem trocknen Luftstrom nachzubehandeln. Die Destillation ist beendet, wenn die abfallenden Xyloltropfen nicht mehr durch Wasser getrübt sind. Gegen Ende der Destillation wird das Kühlwasser nicht mehr erneuert, sondern stufenweise abgelassen, so daß die heißen Xyloldämpfe die im Kühlrohr hängengebliebenen Wassertröpfchen hinabspülen. Wenn sich nach etwa ½ Stde. Xylol und Wasser im Meßgefäß scharf getrennt haben, wird abgelesen.

E. Die Naphthalinbestimmung wird mit der Probedestillation kombiniert, indem man bei der Schwerölfraktion bei 250° C das Kölbchen wechselt und in einem weiteren Kölbchen den Rest des Schweröls bis 270° auffängt, so daß die Summe der Destillate von 230—250° und von 250—270° den Gesamtschwerölgehalt ergibt. Die bis 250° übergegangenen Teerölmengen werden dann unter öfterem Umrühren 1 Stde. lang in

[1]) Verein Deutscher Eisenhüttenleute und Deutscher Normenausschuß, Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln, 6. Aufl., S. 73 (1933). — [2]) C. Holthaus, Arch. f. Eisenhüttenwesen **5**, 149 (1931/32).

Eiswasser gekühlt, wobei sich das Naphthalin abscheidet. Mittels eines Büchnertrichters mit mittelhartem Filter saugt man das Öl mit der Wasserstrahlpumpe in einen völlig trockenen Saugkolben ab und spült die im Kölbchen verbliebenen festen Ausscheidungen zum Schluß mit aus dem Saugkolben entnommenem, bereits filtriertem Öl auf den Trichter. Man saugt nur so weit ab, daß eine pastenförmige, noch stark ölhaltige Masse auf dem Filter erhalten wird. Zur Entfernung der im Naphthalin verbliebenen Ölreste preßt man den Rückstand mittels eines Spatels in dünner Schicht auf einen porösen Tonteller. War das Naphthalin noch pastenförmig, so saugt der Tonteller in einigen Stunden alles Öl restlos auf, so daß das Naphthalin schneeweiß zurückbleibt. Man kann es mit einem Spatel vorsichtig abkratzen und dann wägen. Hat man zu stark abgesaugt, behält das Naphthalin auch bei längerem Verweilen auf dem Tonteller ein gelbliches Aussehen und die Werte fallen zu hoch aus.

F. Freier Kohlenstoff wird bestimmt, indem man 2—3 *g* Teer in einem Erlenmeyerkolben von etwa 200 *ccm* abwägt und nach Aufsetzen eines etwa 30 *cm* langen Kühlrohrs mit 30 *ccm* Anilin derart erhitzt, daß die Temperatur unter häufigem Umschütteln des Kolbens so langsam steigt, daß das Anilin erst nach etwa 15 min bei 184° siedet; man läßt 2—3 min lang sieden und filtriert die Lösung heiß durch ein gewogenes, hartes, dichtes Filter von 12,5 *cm* Durchmesser, das vor der ersten Wägung mit heißem Anilin, anschließend mit heißem Xylol und schließlich mit Aceton ausgewaschen und im elektrischen Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Wegen der Giftigkeit der Anilindämpfe arbeitet man unter dem Abzug. Das Filter mit dem Rückstand wird zunächst mit 25 *ccm* heißem Anilin, dann zur restlosen Entfernung des Teers und Anilins bis zum farblosen Ablaufen mit heißem Xylol nachgewaschen, indem man das siedend heiße Xylol aus einem Becherglas rund herum auf den Filterrand aufgießt, bis es im Filter etwa 5 *mm* unter dem Filterrand steht. Man läßt dann völlig ablaufen und wiederholt das Aufgießen und Ablaufenlassen nochmals. Schließlich verdrängt man das beim Trocknen schwer zu verdampfende Xylol durch zweimaliges Nachwaschen mit Aceton, trocknet bis zur Gewichtskonstanz und wägt:

$$\text{Auswage} \times 100/\text{Einwage} = \% \text{ freier Kohlenstoff.}$$

G. Eindringzeit: Man benutzt den Teerprüfer nach G. Lunge[1], eine Art Spindel mit Marken bei D 1,400, 1,250 und 1,050. Abmessungen: Gesamtlänge 325 *mm*, im schmäleren oberen Teil 225 *mm* Länge, 8 *mm* ⌀, im unteren dickeren Teil 100 *mm* Länge, 20 *mm* ⌀; die erste Marke 115 *mm* vom unteren Ende, die letzte Marke 305 *mm* vom unteren Ende. Die Teerproben befinden sich in drei Standcylindern von 400 *mm* Höhe und 60 *mm* ⌀, die in einem Blechgefäß von 400 *mm* Höhe und 300 *mm* ⌀ stehen, das mit Wasser von 40° C gefüllt ist. Für die drei Standcylinder und das Wasserbad braucht man geprüfte Thermometer, sowie drei Teerprüfer. Man füllt nun aus dem Vorratsgefäß die gut durchgerührte

[1] Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, S. 290 (1923).

und auf 60° oder 80° C angewärmte Teerprobe in die Standcylinder (bis etwa 2 *cm* vom oberen Rand) und setzt sie so in das Wasserbad ein, daß das Wasser im Blechgefäß noch etwa 1 *cm* höher steht, als der Teer in den Cylindern. Nun setzt man in jeden Standcylinder und ins Wasserbad je ein Thermometer ein und hängt die Teerprüfer einstweilen auch in das Wasserbad, das, wie auch die Standcylinder, senkrecht stehen muß. Man rührt den Teer in den Cylindern öfters um und wartet, bis die Temperatur des Teeres 4—5° über der des Wasserbades, also etwa bei 45° C steht. Jetzt rührt man den Teer zum letztenmal um, wobei die Temperatur erfahrungsgemäß auf etwa 40° C sinkt, setzt die Thermometer nochmals ein und wartet, bis sie genau auf 40° C stehen. Die Temperatur des Wasserbades muß natürlich sorgfältig und gleichmäßig auf 40° C gehalten werden. Nun trocknet man eine der Spindeln rasch mit einem Leinentuch ab, hält sie mit der linken Hand so, daß ihr unteres Ende die Oberfläche des Teers eben berührt, läßt sie los und setzt gleichzeitig die in der rechten Hand gehaltene Stoppuhr in Gang. Beim Einsinken stellt sich der Teerprüfer gelegentlich schief. Man stellt ihn dann senkrecht, indem man ihn von der Seite her aufrichtet, ohne nach oben oder nach unten zu drücken. Im Augenblick, wo die Marke 1,250 erreicht ist, stoppt man die Zeit ab. Ebenso wird mit den anderen Proben verfahren; bei dünneren Ölen führt man am besten die Bestimmungen nacheinander aus, bei dickeren Teeren müssen die Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden. Die Verfasser bringen in einer Reihe von Zahlentafeln und Schaubildern Zusammenstellungen ihrer Versuchsergebnisse, welche die Vorteile der neuen Verfahren zeigen. Diese können ebenso wie die Diskussionsbemerkungen im Original eingesehen werden.

K. Fresenius.

Zur Feuchtigkeitsbestimmung in Futtermitteln bemerken A. E. Treloar und B. Sullivan[1]), daß das 2stündige Trocknen der Futtermittel bei 135° durchschnittlich 0,3% höhere Werte liefert als das 1stündige Trocknen bei 130° und das 5stündige Trocknen im Vakuumofen bei 98—100°. Die beiden letzten Methoden stimmen untereinander gut überein.

B. L. Elphick und P. R. Mc Mahon[2]) weisen darauf hin, daß die übliche Substanzentnahme durch horizontale Anbohrung durch den größten Durchmesser der Wurzel in $^1/_3$ Entfernung von der Krone ungenauere Ergebnisse bei der Trockensubstanzbestimmung in Runkelrüben liefert als Bohrkerne in $^2/_3$ oder $^3/_4$ Entfernung von der Krone.

R. Strohecker.

Bestimmung des Kaliums in Mischdüngern. Über die Bestimmung des Kaliums in Mischdüngern erschien vor kurzem eine Arbeit von W. Lepper[3]). Unter Bezugnahme darauf wird an dieser Stelle über eine Untersuchung von J. D'Ans[4]) berichtet, der eine andere Arbeitsweise vorschlägt. Gewichtsanalytische Methoden, die im allgemeinen Verbindungen

[1]) Cereal Chemistry **12**, 520 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 465 (1936). [2]) Journ. Agr. Sci. **25**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 465 (1936). [3]) Diese Ztschrft. **108**, 1 (1937). [4]) Angew. Chem. **47**, 583 (1934).

zur Wägung bringen, deren Löslichkeit möglichst gering ist, können auch noch beim Vorliegen merklich löslicher Substanzen Verwendung finden, wenn ihre Löslichkeit in der Mutterlauge bei konstanter Temperatur innerhalb der nicht zu vermeidenden Schwankungen der Arbeitsbedingungen gleich bleibt. Diese Tatsache sowie die Kenntnis der Löslichkeiten und deren Verschiebung durch die Stoffe, die das zu bestimmende Kalium begleiten können, bilden die Grundlage der vereinfachten Bestimmung des Kaliums als Perchlorat unter Verbesserung des Verfahrens von F. Crotogino[1]).

Die Löslichkeit von Kaliumperchlorat in Wasser ist so hoch (1,7 g in 100 *g* bei 20°), daß ein Arbeiten in rein wäßriger Lösung ausgeschlossen ist. Durch Zusatz leicht löslicher Perchlorate wie $NaClO_4$ usw. wird jedoch die Löslichkeit erniedrigt. Immerhin muß die Konzentration der Lösung so gewählt werden, daß die durch doppelte Umsetzung gebildeten Salze wie Natriumchlorid, bezw. Sulfat und alle Begleitsalze der Kaliumverbindungen in Lösung bleiben können. Beim Kaliumperchlorat fällt die Löslichkeit, bezogen auf dieselbe Wassermenge, mit steigender Natriumperchloratkonzentration oberhalb 25% Natriumperchlorat nicht mehr ab, bleibt aber noch so hoch (0,4 *g* $KClO_4$ auf 100 *g* Wasser), daß eine genaue Bestimmung des Kaliums auf diese Weise noch nicht durchführbar ist. Dieser Löslichkeitsfehler könnte durch vollständige Sättigung der Lösung mit Kaliumperchlorat verkleinert werden, das würde aber bei der geringsten Temperaturschwankung zum Auskrystallisieren dieses Salzes führen. Die Arbeitsweise wird daher so abgewandelt, daß man zur Analyse eine konzentrierte Natriumperchloratlösung verwendet, die mit Kaliumperchlorat nicht voll gesättigt ist. Bei diesem Verfahren ist auch eine zusätzliche Wassermenge, die mit dem Kaliumsalz in die Lösung gelangt, ohne Einfluß auf die Löslichkeit des Kaliumperchlorats, da immer die Natriumperchloratkonzentration 25% überschreiten wird. Die Menge an Kaliumperchlorat, die durch diese unvollständige Sättigung insgesamt in Lösung bleibt, wird vorher auf empirischem Wege dadurch ermittelt, daß chemisch reines Kaliumchlorid oder Sulfat in der gleichen Weise analysiert wird. Das gefundene Mindergewicht an Kaliumperchlorat soll, bei gleichbleibender Arbeitsweise, dem Analysenergebnis an $KClO_4$ als Addend zugezählt werden. Derselbe ist nur wenig abhängig von der Anwesenheit fremder Stoffe, jedoch abhängig von der Temperatur.

Herstellung der Natriumperchloratlösung: In 606 *g* Wasser werden 16 *g* Kaliumperchlorat bei 50° gelöst und dann 344,6 *g* Natriumperchlorat ($NaClO_4 . H_2O$) eingetragen. Das warme Lösen vermeidet, daß die Temperatur infolge der negativen Lösungswärme des Natriumperchlorats unter 20° sinkt. Die Lösung läßt man nun auf genau 20° abkühlen und 2 Stdn. stehen, damit alles überschüssige Kaliumperchlorat auskrystallisiert. Bei derselben Temperatur wird abfiltriert und mit 50 *ccm* Wasser verdünnt. Die Lösung darf nicht längere Zeit unter 18° aufbewahrt werden.

Ausführung der Analyse: Etwa 20 *g* Kalisalz werden in 25 *ccm* 25%iger Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 250 *ccm* auf-

[1]) Kali 8, 332 (1914); 10, 262 (1916); vergl. diese Ztschrft. 57, 478 (1918).

gefüllt. 50 *ccm* der Natriumperchloratlösung werden im 250 *ccm*-Becherglas in einem 20° warmen Wasserbad (Thermostat) gut gerührt (300 bis 400 Touren/min). Zu dieser Lösung läßt man 10 *ccm* der abfiltrierten und auf 20° temperierten Kalisalzlösung aus der Pipette zufließen. Nach etwa 10 min kann der sehr gleichmäßige und gut krystalline Niederschlag durch einen Filtertiegel (A 2) abgesaugt werden. Nachgewaschen wird mit 30 *ccm* Alkohol, der 1% Überchlorsäure enthält, und zuletzt mit wenig reinem Alkohol. Nach Trocknen und Wägen des Niederschlags wird zu dem gefundenen Gewicht an $KClO_4$ der Addend für die Korrektur hinzugezählt. Der Addend ist mit Hilfe von reinstem Kaliumchlorid oder -sulfat bei jeder neuen Natriumperchloratlösung neu zu bestimmen. Die Genauigkeit beträgt ± 0,05% KCl und hängt vornehmlich von der Temperatur ab.

Der Temperaturkoeffizient der angegebenen Lösung ist bestimmt worden, und es ergibt sich bei einem Anstieg der Temperatur um 0,1° über 20° ein Weniger von 0,0008 *g* $KClO_4$, unter 20° ein entsprechendes Mehr. Wird bei der obigen Arbeitsweise an Stelle des Rührens mit der Hand geschüttelt, so ist vor dem Filtrieren 20 min zu warten.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse mit denen der konventionellen Überchlorsäuremethode ist zu beachten, daß bei sulfathaltigen Salzen durch Mitreißen von Kaliumsulfat im Bariumsulfatniederschlag zu wenig Kalium (0,15—0,25%), bei natriumchloridhaltigen Substanzen und ungenauem Arbeiten leicht ein höherer Wert gefunden wird.

Die Methode ist durch viele Analysen belegt worden und zeitigt außerordentlich gute Ergebnisse.

Das Anwendungsgebiet ist vielseitig; sowohl für grobe Analysen im Bergwerk, wie zur Bestimmung des Kaliums in ammoniakhaltigen Kalisalzen und Mischdüngern ist die Methode geeignet. Im ersten Fall empfiehlt der Verfasser zur Filtration eine mit Filterplatte versehene Pipette, in der die Fällung vorgenommen wird, und bei der man den Gehalt an $KClO_4$ sofort aus der Schichthöhe des scharf abgesaugten, zusammengepreßten Niederschlags von einer Skaleneinteilung am Rohr ablesen kann.

Bei der Kaliumbestimmung in ammoniakhaltigen Kalisalzen stört bekanntlich das Ammoniak. Seine Beseitigung durch Erhitzen bietet bei nitrathaltigen Düngern, die erst über 400° schmelzen, keine Schwierigkeiten. In anderen Fällen läßt sich das Ammoniak durch Kochen mit Natronlauge völlig austreiben. Sollte dennoch Ammoniumperchlorat in den Niederschlag gelangen, so gelingt es, dasselbe durch Glühen des noch feuchten Niederschlags auf 388—450° quantitativ zu entfernen, jedoch dürfen organische Substanzen nicht zugegen sein. Vorsicht wegen Explosionsgefahr! Erika Frohwein.

Das Prinzip des qualitativen Analysenganges.

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 26. April 1937.]

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß trotz umfangreicher Literatur und dauernder Verbesserungsvorschläge das Prinzip des qualitativen Analysenganges nirgends erwähnt und offenbar auch noch nicht klar erkannt ist. So vermitteln alle bekannten Lehr- und Handbücher wohl eine Fülle analytischer Reaktionen und mehr oder weniger eingehende Vorschriften teils rein textlich, teils in Form von Tabellen, aber der grundlegende und leitende Gedanke ist nirgends zu finden.

Ohne Zweifel aber würde ein klares Vorausschicken des Prinzips das Verständnis für den Gang erleichtern und die Neigung namentlich des Neulings zu seiner rein rezeptmäßigen Handhabung vermindern.

Es waltet eben bei der Aufstellung des bekannten alten Ganges sowie der neueren Schemata das praktische Bedürfnis vor, die Gesamtheit der Metalle zu erfassen, bezw. sie in dem einmal entwickelten, rein empirischen Gang unterzubringen, ohne daß auf eines derselben gesondert geprüft zu werden braucht.

Erst die Entwicklung der Mikromethoden und der Röntgen- und Emissionspektralanalyse rückt die Frage näher, nach welchem Prinzip der gebräuchliche Analysengang aufgebaut ist und welcher Vorgang ihm zugrunde liegt.

Die Bemühungen der Mikrochemie um spezifische und dabei doch möglichst empfindliche Nachweisreaktionen brachten wohl eine Fülle von Reagenzien, aber keines von solchem Umfang, daß es zum Nachweis aller oder doch der überwiegenden Zahl etwa der Metalle hätte dienen können. Von bemerkenswertem Erfolg sind hier nur die Bemühungen von R. Berg mit den Oxinen und von Hellmut Fischer mit dem Dithizon gewesen.

Glücklicher daran ist in diesem Bestreben die Spektralanalyse, die durch den Vorgang der elektrischen Anregung nicht nur alle Metalle, sondern sie auch unmittelbar ohne einen Lösungsvorgang erfaßt. Es werden die festen Stoffe — Mineralien, Metalle — wie auch die Salzlösungen unmittelbar im elektrischen Bogen oder Funken verdampft

und das emittierte Licht wird spektral zerlegt. Auf diese Weise erhält man alle vorhandenen Metalle gewissermaßen wie mit einem Schlag.

Demgegenüber gehen der gebräuchliche Analysengang und alle von ihm mehr oder weniger direkt abgeleiteten analytischen Verfahren davon aus, zuerst die Substanz in Lösung zu bringen und die Metalle alsdann in Gruppen abzuscheiden. Diese werden ihrerseits wieder in Lösung gebracht und entweder direkt oder nach abermaliger Gruppentrennung identifiziert. Hierbei bedient man sich mit Erfolg auch der Bildung von Komplexsalzen, indem man eben das Fällungsmittel im Überschuß anwendet. Erinnert sei an die Metallammoniakate und die Sulfosalze, z. B. von As, Sb und Sn.

Daß dies möglich ist, beruht darauf, daß die Metalle sich mit ein- und demselben Reagens verbinden, z. B. dem Schwefel-Ion, und mit ihm mehr oder weniger schwerlösliche feste Verbindungen eingehen, die durch Filtration getrennt und dann identifiziert werden können. Dies ist schließlich auf eine gewisse Ähnlichkeit und doch wieder Unterschiedlichkeit zurückzuführen, so wie sie im periodischen System der Elemente zum Ausdruck kommt.

Bei den mannigfachen Bestrebungen, den lästigen Schwefelwasserstoff zu umgehen, ist wohl auch die prinzipielle Frage aufgeworfen worden, welches wohl der einfachste Weg ist? Und es ist unzweifelhaft, daß der nächstliegende derjenige ist, der den in Ionenform vorliegenden Metallen und Säureresten ihre Ladung entzieht und sie als Metalle oder sonstwie in elementarer Form freigibt. Hat der Lösungsvorgang zu $Me^{\cdot\cdot}$ und Anion geführt, so vermag der richtig geleitete elektrolytische Vorgang das Metall abzuscheiden, ohne daß der gleichzeitig stattfindende anodische zu stören braucht.

In dieser Richtung sind im Aachener Institut[1]) Versuche unternommen worden, die gezeigt haben, daß der Weg makro- und mikroanalytisch gangbar ist. Die elektrolytische Fällung erfolgt für die Metalle: Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Sn, Sb, As, Te, Se, Re, Au und Pt aus saurer, für Cd, Tl, Ga, In, Ge, Zn, Ni, Co, Mo, U, V und Mn aus ammoniakalischer Lösung und endlich für die Erdalkalien und Alkalien aus der ammonsalzfreien neutralen oder schwach alkalischen Lösung. Chlor und Sauerstoff, die anodisch auftreten, werden durch den Zusatz geeigneter Depolarisatoren unschädlich gemacht. Bei dem mikroanalytischen Verfahren werden etwa 3 Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf einen Platintiegeldeckel gebracht: dieser wird als Anode an 2—4 Akkuzellen angeschlossen. In den Flüssigkeitstropfen taucht die Kathode in Drahtform ein. Sie

[1]) A. Schleicher, J. Clermont und Nora Kaiser, vergl. diese Ztschrft. **96**, 428 (1934); A. Schleicher und Lore Laurs, diese Ztschrft. **108**, 241 (1937).

besteht aus Kupfer für die Mehrzahl der Metalle, aus Kohle für den Kupfernachweis und aus einer verquickten Kupferdrahtspitze für den Nachweis der Alkalien und Erdalkalien.

Die so erhaltenen, elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle werden nun im Bogen verdampft und spektrographisch festgehalten.

Entstehen beim Übergang aus der sauren zur ammoniakalischen Lösung Niederschläge der Hydroxyde von Fe^{III}, Al, Cr^{III} und der Erden, so kann man diese auf einem Mikrofilter sammeln und mit ihm im Hochfrequenzbogen verbrennen und verdampfen. Das hierbei auftretende Licht wird ebenfalls spektral zerlegt und festgehalten[1]).

Der ganze Trennungsgang beruht also auf einer elektrolytischen Reduktion unter schrittweisem Übergang von einer ursprünglich sauren zu einer schließlich alkalischen Lösung.

Seine Entwicklung erfolgte nun nicht ohne Anlehnung an den viel benutzten Gang der Fällung mit Schwefelwasserstoff nach R. Fresenius, und zwar auf Grund der auffallenden Parallele zwischen der Reihe der Löslichkeitsprodukte der Metallsulfide und der Abscheidungs-, bezw. Normalpotentiale der Metalle.

Tabelle

Reihe der Normalpotentiale und der Löslichkeitsprodukte der Sulfide einiger Metalle.

Normalpotentiale		Löslichkeitsprodukte	
Hg	+ 0,86 V	HgS	$1{,}0 \cdot 10^{-52}$
Ag	− 0,81 „	AgS	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$
Cu	+ 0,35 „	CuS	$8{,}5 \cdot 10^{-45}$
As	+ 0,3 „	PbS	$5\,0 \cdot 10^{-29}$
Bi	+ 0,23 „	CdS	$5{,}0 \cdot 10^{-29}$
Sb	+ 0,2 „	As_2S_3	$4{,}5 \cdot 10^{-27}$
H_2	+ 0,0 „	CoS	$3{,}0 \cdot 10^{-26}$
Pb	− 0,13 „	NiS	$7{,}0 \cdot 10^{-25}$
Sn	− 0,14 „	Sb_2S_3	$4{,}1 \cdot 10^{-25}$
Ni	− 0,25 „	ZnS	$1{,}1 \cdot 10^{-24}$
Co	− 0,26 „	H_2S	$1{,}5 \cdot 10^{-23}$
Cd	− 0,40 „	FeS	$4{,}0 \cdot 10^{-19}$
Fe	− 0,44 „	MnS	$7{,}0 \cdot 10^{-16}$
Zn	− 0,76 „		
Mn	− 1,10 „		

[1]) A. Schleicher und N. Brecht-Bergen, diese Ztschrft. **101**, 321 (1935); **103**, 198 (1935).

Liegt hier auch nicht völlige Übereinstimmung vor, so doch eine weitgehende Parallelität, indem in beiden Reihen die edleren Metalle leichter abgeschieden werden als die unedleren und daher im allgemeinen vor den unedleren erfaßbar sind. Im besonderen erfordern die edleren Metalle sowohl eine geringere Schwefel-Ionen-Konzentration als auch eine niedrigere Abscheidungsspannung; sie fallen mit der Schwefel-Ionen-Konzentration des Schwefelwasserstoffes, bezw. mit 2—4 Volt Klemmenspannung. Dagegen erfordern die unedleren die höhere Konzentration des Schwefelammoniums, bezw. Schwefelnatriums, und eine höhere Spannung. Die edleren Metalle fallen aus saurer, ja sogar oxydierend saurer Lösung und die unedleren aus alkalischer Lösung. Zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle sind 4—8 Volt aufzuwenden.

Prinzipiell in gleicher Weise, aber umgekehrter Richtung vollzieht sich der Gang nach G. Vortmann. Die saure Lösung der Substanz wird mit Soda neutralisiert und mit starkem Alkali und Schwefelnatrium versetzt. Die Trennung der erhaltenen Sulfide, bezw. Hydroxyde, geschieht alsdann in Gruppen je nach ihrer Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Hier also endet der Gang mit der salpetersauren Lösung, von der die Schwefelwasserstoff-Fällung ausgeht. Er beruht im Prinzip auf der Trennung durch Lösen im Gegensatz zu derjenigen durch Fällen im anderen Verfahren.

Von besonderer Bedeutung aber ist es, daß in beiden Konstantenreihen auch die Größe für Wasserstoff, bezw. Schwefelwasserstoff, enthalten ist, und die Gasform der beiden in die Reihenfolge der festen Abscheidungen eine wertvolle Unterbrechung bringt. Sie ermöglicht nämlich die mechanische Trennung, die in dem einen Fall durch Filtration, im anderen im Herausziehen der Elektrode aus der Flüssigkeit erfolgt. Die Stelle in der Reihenfolge, bei der dies geschehen kann, ist im wesentlichen gegeben durch die Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Bei der Schwefelwasserstoff-Fällung hat man es bekanntlich in der Hand, durch Einhalten bestimmter p_H-Werte Fällung und Trennung selbst nahe aufeinander folgender Metalle quantitativ durchzuführen. Erinnert sei an die Trennung des Arsens von Antimon und Zinn und des Zinks von Nickel, Kobalt und Mangan. Elektrolytisch erreicht man durch Beobachtung des Kathodenpotentials und der Überspannung für den Wasserstoff generell das gleiche.

Das allgemeine Bild ist also folgendes: ausgehend von stark sauren oxydierenden Lösungen schreitet der Gang zu schwach sauren und dann alkalischen Lösungen vor. Notwendig damit verbunden ist eine Erhöhung der Schwefel-Ionen-Konzentration, bezw. eine Steigerung des Fällungspotentials. Beide Vorgänge aber, sowohl die Sulfid- wie die Metallfällung, sind als Reduktionen zu bezeichnen.

Man kann dies auch durch ein Schema veranschaulichen (Abb. 28).

In einem Koordinatensystem sei die eine Achse entsprechend der 1. Stufe der Dissoziation des Wassers diejenige der Acidität, die andere entsprechend der 2. Dissoziationsstufe die seiner reduzierenden, bezw. oxydierenden Eigenschaften. Den Schnittpunkt beider bildet das neutrale Molekül H_2O.

In die so entstehenden Felder lassen sich nun die im Wasser löslichen Säuren und Basen eintragen, so die stark oxydierende Salpetersäure, Schwefelsäure, Perschwefelsäure, die reduzierende starke Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, schweflige Säure, phosphorige und unterphosphorige Säure usw., aber auch die starken Basen der Alkalien, die schwächere des Ammoniaks, das oxydierende alkalische Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd, die stark reduzierenden, aber schwachen Basen des Hydrazins und Hydroxylamins usw.

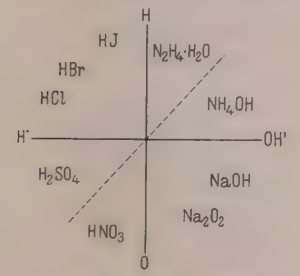


Abb. 28.

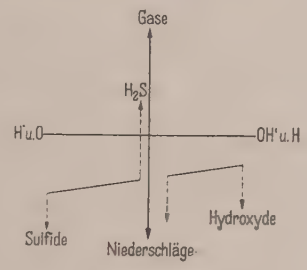


Abb. 29.

Bei der Einordnung der einzelnen Stoffe handelt es sich nun weniger um die Zuteilung eines bestimmten Platzes im Schema als um die Lage mehrerer Stoffe zueinander, also die Skizzierung eines Vorgangs, etwa in Form einer geraden Linie. In diesem Sinne durchläuft eine qualitative Analyse, die aus salpetersaurer Lösung beginnt und in alkalischer endet, die Felder im Sinne einer Geraden von links nach rechts; da der Vorgang aber gleichzeitig mit einer Reduktion verbunden ist, so auch von unten nach oben und damit auch durch den Schnittpunkt, wie durch die gestrichelte Linie eingezeichnet ist.

Man kann das Schema aber auch noch zum Raum erweitern, wenn man die Löslichkeit der Stoffe in Wasser als dritte Koordinate hinzunimmt (Abb. 29).

Sieht man also obiges 1. Schema als Linie, so kann man nach oben auf der Löslichkeitsordinate die Gase und nach unten die festen Niederschläge auftreten lassen. Drückt man fernerhin die größere Löslichkeit durch einen kürzeren Abstand von der Horizontalen aus, so erscheint der Vorgang der Fällung mit Schwefelwasserstoff als eine aufsteigende Linie.

Er beginnt im sauren oxydierenden Medium mit der Fällung der Sulfide der edleren Metalle und endet im sauren Bereich infolge der Löslichkeit bestimmter unedler Metallsulfide, also mit dem Freimachen von H_2S. Nach Zusatz von Ammoniak beginnt von neuem im alkalischen Gebiet die Sulfidfällung, die aber infolge Hydrolyse mit der Hydroxydfällung endet. Bei der elektrolytischen Fällung erscheinen in fast gleicher Reihenfolge die Metalle selbst, doch wird ihre Niederschlagung sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet durch Wasserstoffentwicklung beendet.

Danach besteht alles Trennen nach Gruppen auf chemischem Wege in der Überführung aller Metalle des zu untersuchenden Stoffes in Ionenform in Wasser und der gruppenweisen Zurückführung derselben in die Molekülform des Metalls oder einer seiner chemischen Verbindungen. Das Wasser ist also mit seinen dielektrischen und elektrolytischen Eigenschaften der Raum, in den der Chemiker die Stoffe, die er zu erkennen wünscht, hineinbringt und aus dem er sie nacheinander wieder herausholt.

Darin liegt das Prinzip des chemischen Analysenganges im Gegensatz zum spektrographischen. Hier werden die Stoffe durch die elektrische Anregung als Atome oder Gas-Ionen in den Luftraum zwischen die Elektroden gebracht, und es wird die bei der Rückkehr zum neutralen Atom wieder frei werdende Energie als Licht spektral zerlegt und ausgewertet. Die wesentlich höhere Intensität dieser Energie und der damit verbundene wesentlich schnellere Ablauf der Vorgänge ermöglichen das gleichzeitige Erkennen aller angeregten Metalle. Dagegen braucht das Metall-Ion in Lösung zur Überwindung des Widerstandes der es umgebenden Wassermoleküle eines besonderen Energieaufwandes, der zeitlich stufbar ist und somit ein Nacheinander des Erkennens gestattet.

Das Prinzip aller qualitativen Feststellungen und quantitativen Bestimmungen besteht also in der Aktivierung der betreffenden Elementaratome und der Auswertung dieser Aktivierungsenergie nach ihrer Intensität und Kapazität.

Zur maßanalytischen Äthylenoxydbestimmung.

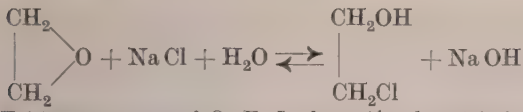
Von

Dr. W. Deckert.

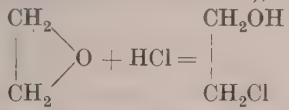
[Eingegangen am 27. April 1937.]

Die Reaktion von Äthylenoxyd mit normal saurer, gesättigter Halogenidlösung wurde in meiner ersten Mitteilung[1]) über die Bestimmung von Äthylenoxyd wie folgt formuliert:

[1]) Diese Ztschrft. **82**, 297 (1930).

A 

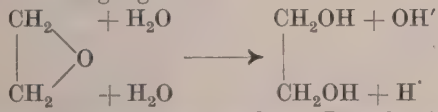
Diese Erklärung verwarf O. F. Lubatti[1]), der sich für die Formel:

B 

einsetzte. F. W. Kerckow[2]) zitiert neuerdings in seiner in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit: „Analytische Bestimmung von Äthylenoxyd" die beiden Formulierungen A und B und stellt sie als einen Widerspruch dar, ohne allerdings sich ausdrücklich auf die eine oder andere Formulierung festzulegen.

Dem gegenüber möchte ich darauf hinweisen, daß beide Reaktionen sehr wohl nebeneinander denkbar sind und tatsächlich auch nebeneinander bestehen. Es ist das Verdienst von J. H. Brönstedt, Mary Kilpatrick und M. Kilpatrick jun.[3]), durch sehr exakte kinetische Studien vier verschiedene Reaktionsmöglichkeiten des Äthylenoxyds in wäßriger Lösung aufgezeigt zu haben. Diese lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. In neutraler wäßriger Lösung nimmt Äthylenoxyd langsam Wasser auf und bildet Glykol. Hierbei reagiert das Äthylenoxydmolekül mit zwei Molekülen Wasser, wobei das eine ein Proton, das andere ein Hydroxyl-Ion zur Verfügung stellt:

I 

2. In saurer wäßriger Lösung ist dieser Prozeß infolge Wasserstoff-Ionen-Katalyse beschleunigt. Brönstedt formuliert ihn in nachstehender Weise:

II

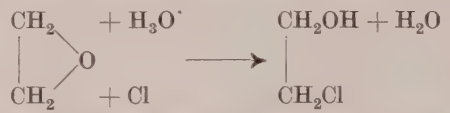
3. Wenn nun im Falle von Formel I das zweite Wassermolekül durch ein Anion, z. B. Cl′, ersetzt ist, dann ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

III

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 361 T (1932); **54**, 424 T (1935); vergl. diese Ztschrft. **96**, 461 (1934); **108**, 250 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **108**, 249 (1937). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 428 (1929).

Diese Reaktion ist hiermit unabhängig von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, kann also nicht identisch sein mit einer einfachen Anlagerung von HCl an Äthylenoxyd. Diese Formel III entspricht der von mir seinerzeit gewählten Formulierung. Durch sie wird allein die äußerst wichtige, scheinbar basische Eigenschaft des Äthylenoxyds ausgedrückt.

4. Wird im Falle der Formel II das zweite Wassermolekül durch ein Cl′ ersetzt, dann erhalten wir eine reine Anlagerungsreaktion, wie sie der Lubattischen Formel entspricht:

IV 

Für die maßanalytische Äthylenoxydbestimmung ist es nun allerdings ziemlich belanglos, welcher Formulierung man den Vorzug einräumt (III oder IV), da beide stöchiometrisch das Gleiche aussagen. Zum Verständnis des Reaktionsvorganges erscheint es mir jedoch wichtig, auf die bisher scheinbar unbeachtet gebliebene Arbeit des dänischen Forschers Brönstedt und seiner Mitarbeiter hinzuweisen.

Eine neue Lecithin-Reaktion und ihre Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren.

Von

P. Stadler.

Vorläufige Mitteilung aus dem städtischen Untersuchungsamt Pforzheim.

[Eingegangen am 7. Mai 1937.]

Die Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren nach der am meisten angewendeten Methode von A. Juckenack[1]) durch Ermittlung des Lecithins, bezw. der darin vorhandenen Phosphorsäure, ist leider recht zeitraubend und bedingt einen relativ großen Verbrauch von Alkohol usw. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Methode zu vereinfachen, erfordert sie doch mehrere Arbeitsgänge:

I. mehrstündige Extraktion mit Alkohol,
II. Eindampfen und Veraschen des Extraktes,
III. Fällen der Phosphorsäure,
IV. Bestimmung der Phosphorsäure (gravimetrisch oder titrimetrisch).

In unserem Laboratorium werden z. Z. Versuche durchgeführt, die bezwecken, die Erscheinung des „Lecithinrückganges" aufzuklären und eine Arbeitsmethode zu finden, die es ermöglicht, den ursprünglichen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **3**, 1 (1900). Ch. Arragon, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **12**, 455 (1906).

Eigehalt gelagerter Teigwaren zu ermitteln. Die große Zahl der hierzu erforderlichen Phosphorsäurebestimmungen läßt unser Bestreben, nach einer Vereinfachung der Methode zu suchen, verständlich erscheinen.

Da sich im allgemeinen colorimetrische Bestimmungsmethoden schneller ausführen lassen als z. B. gravimetrische, wurden Versuche in dieser Richtung unternommen. Es stellte sich heraus, daß sich die von C. von der Heide und K. Hennig[1]) angegebene Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Molybdänblau gut eignete. Die Herstellung der erforderlichen Molybdänblaulösung erfolgte nach Sch. R. Zinzadze[2]).

Zunächst wurde mit reinen Lecithinlösungen (Lecithin Merck) gearbeitet und dabei festgestellt, daß nach dem Veraschen von Lösungen, deren Lecithingehalt dem bei der Extraktion nach Juckenack erhaltenen in der Größenordnung gleichkam, eine colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche durchaus möglich ist. Auch veraschte Teigwarenextrakte ergaben Werte, die sich mit denen nach der Juckenack-Methode erhaltenen deckten. Wenn wir somit die Methode vereinfacht hatten, blieb doch immer noch das zeitraubende Eindampfen und Veraschen bestehen.

Bestimmt man die Phosphorsäure in der Asche des alkoholischen Extraktes, also in rein anorganischer Form nach der Molybdänblau-Methode, so tritt nach Zusatz des Reagenses sofort eine Entfärbung ein. Erst langsam erscheint wieder eine Bläuung, und der entstehende Farbton ist direkt proportional der vorhandenen Phosphorsäure.

Bei unseren weiteren Versuchen, ohne Veraschung auszukommen, arbeiteten wir direkt mit dem alkoholischen Extrakt. Die von uns erhoffte Verseifung gelang nicht: wir stellten dabei aber fest, daß auch Alkohol eine sofortige Blaufärbung zeitigt. Er schien also zu stören. Wenn wir ihn durch Abdampfen entfernten, so hinterblieb in der Hauptsache ein Rückstand von Lecithin, der tiefblau gefärbt war. Für die colorimetrische Bestimmung war die Farbreaktion natürlich in dieser Form nicht brauchbar. Wir sahen dann von der Entfernung des Alkohols wieder ab und konnten dies um so eher tun, als folgende überraschende Beobachtung gemacht wurde:

Bringt man eine alkoholische Lecithinlösung oder einen alkoholischen Eierteigwarenauszug mit Molybdänblaulösung und Wasser zusammen, so entsteht sofort eine Blaufärbung. Der auf die Lecithinkomponente entfallende Anteil der Färbung läßt sich aber mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ ausschütteln, so daß die Blaufärbung der Alkoholkomponente

[1]) Ztschrft. f. Unters. der Lebensm. **66**, 341 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 230 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **16**, 129 (1930); vergl. diese Ztschrft. **82**, 384 (1930).

nicht stört. Die Intensität des blau gefärbten Tetrachlorkohlenstoffes steht in direktem Verhältnis zum Lecithingehalt der angewendeten alkoholischen Lösung. Damit war die Möglichkeit einer colorimetrischen Bestimmung des Lecithingehalts in Teigwaren gegeben.

Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß andere in Teigwaren möglicherweise vorhandene Stoffe die geschilderte Reaktion nicht stören, z. B. Farbstoffe, Fette und Öle, Cholesterin, Phytosterin und anorganische Phosphate.

Im Interesse von Zeit- und Materialersparnis arbeiteten wir eine Halbmikromethode aus und empfehlen als zweckmäßige Ausführungsform die folgende:

Man trocknet gemahlene und fein gesiebte Teigwaren bis zur Gewichtskonstanz, wägt 2 *g* ab und extrahiert sie hierauf in einem kleinen Bessonkolben mit 20—30 *ccm* absolutem Alkohol etwa 6 Stdn. oder kocht nach Ch. Arragon. (Vorsicht: Stoßen!). Die Extraktlösung engt man etwas ein und führt sie, gegebenenfalls unter Filtration, in einen Meßcylinder über, wo sie wieder auf genau 20 *ccm* gebracht wird. Von dieser Lösung pipettiert man 5 *ccm* in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen, gibt 2 *ccm* der Molybdänblaulösung[1]) zu, schüttelt gut um und füllt mit 70 *ccm* kaltem Wasser auf. Dann kommt der Kolben auf ½ Stde. in ein Wasserbad von etwa 55°; man kühlt dann ab und läßt zu der blauen Lösung, in der, falls überhaupt Eierware vorliegt, tiefblaue Flocken zu beobachten sind, 20 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zufließen. Man mischt gut durch, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und führt den Inhalt möglichst quantitativ in einen Scheidetrichter über. Nun schüttelt man 10 min lang kräftig, um die Reaktion zu vervollständigen, und läßt absitzen, bis der Tetrachlorkohlenstoff völlig klar geworden ist. Man colorimetriert nunmehr die mehr oder weniger blau gefärbte CCl_4-Lösung, indem man als Standardlösung einen alkoholischen Extrakt von Teigwaren mit bekanntem Eigehalt verwendet, den man in der genannten Weise hergestellt und weiter verarbeitet hat.

Die beschriebene Lecithin-Molybdänblaureaktion dürfte sich auch für andere quantitative Lecithinbestimmungen in Schokolade, Eierlikör usw., aber auch für medizinische Zwecke, so in Körperflüssigkeiten, Blutserum, eignen. Pflanzenlecithin gibt die Reaktion ebenfalls.

Statt der Molybdänblaulösung nach Zindzadze wird man, wie die Vorversuche zeigten, auch die bekannteren Ammoniummolybdat-Schwefelsäurelösungen benutzen können, denen metallisches Zinn zugesetzt wird (Bestimmung der Phosphorsäure im Kesselspeisewasser).

[1]) Handbuch der Lebensmittelchemie, II, S. 1262 (1935).

Über die Bestimmung der Anionen der Arsen- und Selensäuren nebeneinander.

Von

Jaroslav Milbauer.

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der böhmischen Technischen Hochschule zu Prag.

[Eingegangen am 10. April 1937.]

Gelegentlich einer Arbeit[1]) über die gleichzeitige Einwirkung von zwei Beschleunigern, und zwar von Selendioxyd und arseniger Säure, wurde ich vor die Frage gestellt, wie man AsO_3''', AsO_4''', SeO_3'', SeO_4''

Tabelle I.

Flüssigkeitsraum *ccm*	Zugesetzt Magnesiamixtur *ccm*	AsO_3''', als As_2O_3 berechnet, *mg*	SeO_2 *mg*	SeO_3 *mg*	As_2O_5 *mg*	Gefunden As_2O_5 *mg*	Fehler %
160	5	—	278,0	—	11,5	11,3	−1,74
160	5	—	278,0	—	11,5	11,4	−0,87
160	5	—	222,4	—	57,5	57,4	−0,17
160	5	—	—	—	—	57,6	+0,17
160	10	—	166,8	—	115,0	115,0	±0
160	10	—	111,2	—	172,5	172,4	−0,06
160	15	—	55,6	—	230,0	230,0	±0
160	15	—	11,1	—	287,5	287,6	+0,03
160	5	—	—	318,0	11,5	11,5	±0
160	5	—	—	254,4	57,5	57,5	±0
160	10	—	—	190,8	115,0	115,0	±0
160	10	—	—	127,2	172,5	172,5	±0
160	15	—	—	63,6	230,0	229,9	−0,04
160	15	—	—	12,7	287,5	287,4	−0,03
160	5	—	278,0	318,0	11,5	11,5	±0
160	5	—	222,4	254,4	57,5	57,6	+0,17
160	10	—	166,8	190,8	115,0	115,0	±0
160	10	—	111,2	172,2	172,5	172,6	+0,06
160	15	—	55,6	63,6	230,0	230,3	+0,13
160	15	—	11,1	12,7	287,5	287,8	+0,10
160	5	254,0	278,0	318,0	11,5	11,5	±0
160	5	203,2	222,4	254,4	57,5	57,5	±0
160	10	152,4	166,8	190,8	115,0	115,1	+0,08
160	10	101,6	111,6	172,2	172,5	172,7	+0,12
160	15	50,8	55,6	63,6	230,0	230,1	+0,01
160	15	10,2	11,1	12,7	287,5	287,7	+0,06

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 594 (1935).

nebeneinander bestimmen soll. In den analytische Fragen behandelnden Büchern und Zeitschriften findet man keine Angaben dieser Art. Nachdem ich alle qualitativen Reaktionen nachgeprüft hatte, wandte ich meine Aufmerksamkeit zunächst der Bestimmung des AsO_4-Ions zu. Es wurde untersucht, welchen Einfluß steigende Mengen von Selenverbindungen auf die Fällung von Magnesiumarsenat haben, und zwar auch bei Gegenwart von AsO_3-Ion, das bekanntlich keine Schwierigkeiten dabei verursacht. Der Kürze halber sind alle Versuche tabellarisch zusammengestellt; die Bedingungen sind daraus leicht abzulesen.

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, kann man recht gut in Gegenwart von AsO_3''', SeO_3'' und SeO_4''' das AsO_4-Ion quantitativ als $MgNH_4AsO_4 . 6\,H_2O$ fällen und als Magnesiumpyroarsenat wägen. Eine doppelte Fällung, d. h. Lösen und erneutes Fällen, derselben Verbindung gibt auch in größeren Konzentrationen absolut sichere Resultate, so daß die Bestimmung des in Form von As_2O_5 vorliegenden Arsens keine Schwierigkeiten macht.

Die Bestimmung des AsO_3-Ions neben allen anderen (AsO_4''', SeO_3'' und SeO_4'') ist mir durch direkte Bestimmung nicht gelungen, und ich wandte daher meine Aufmerksamkeit der Frage zu, ob man AsO_3''' in Gegenwart der schon angeführten Anionen leicht zu AsO_4''' oxydieren kann. Die in dieser Hinsicht gefundenen Resultate zeigt die Tab. II (S. 173), wobei bemerkt wird, daß 1 *ccm* der geprüften Lösung 10,16 *mg* As_2O_3 enthält.

Mit allen hier angewendeten Mitteln kann man gute Resultate erzielen und nach der Oxydation arsenige Säure indirekt bestimmen.

Aus der Ähnlichkeit des Selens und des Schwefels ist zu entnehmen, daß sich Bariumselenat wie Bariumsulfat ausscheiden und gravimetrisch bestimmen lassen wird. Diese Verbindung hat in gut entwickelten Krystallen A. Šafařik[1]) dargestellt, und H. Rose[2]) bemühte sich, sie zu analytischen Zwecken anzuwenden. Dieses Bestreben war aber leider ohne Erfolg, was nach Meinung von Rose verschiedene Ursachen hat und jetzt leicht mit physikalisch-chemischen Prinzipien erklärt werden kann. Die Hauptursache ist nach Rose bedingt durch eine größere Löslichkeit des Bariumselenats im Vergleich zu der des Bariumsulfats: die erstere ist zwar gering, aber trotzdem viel größer als die letztere. Durch direkte Bestimmung haben Julius Meyer und W. Friedrich[3]) gefunden, daß die Löslichkeit ungefähr 80 *mg* im Liter beträgt. Sie glauben, daß Salzsäure auf ihre Erhöhung einen großen Einfluß hat, während Alkohol in der entgegengesetzten Richtung wirkt. Bei unseren Ver-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **90**, 16 (1863). — [2]) Pogg. Ann. **113**, 481 (1861); vergl. diese Ztschrft. **1**, 73 (1862). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. **102**, 369 (1922).

Tabelle II.

Bedingungen der Oxydation	Flüssigkeit ccm	Magnesiamixtur ccm	SeO_2 mg	SeO_3 mg	As_2O_3 mg	Gefunden As_2O_3 mg	Fehler %
Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd	160	5	278,0	318,0	10,16	10,17	− 0,10
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,00	± 0
Rauchende Salpetersäure	160	5	278,0	318,0	10,16	10,13	− 0,30
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,03	+ 0,01
Salpetersäure und Brom	160	5	278,0	318,0	10,16	10,20	+ 0,39
	160	15	11,1	12,7	254,00	253,96	− 0,02
Salpetersäure und Kaliumbromat	160	5	278,0	318,0	10,16	10,17	− 0,10
	160	15	11,1	12,7	254,00	253,93	− 0,03
Salpetersäure und Kaliumchlorat	160	5	278,0	318,0	10,16	10,20	+ 0,39
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,12	− 0,05
Salpetersäure und Ammoniumpersulfat	160	5	278,0	318,0	10,16	10,17	+ 0,10
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,03	+ 0,01
Schwefelsäure und Brom	160	5	278,0	318,0	10,16	10,7	+ 0,10
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,12	+ 0,05
Schwefelsäure und Kaliumbromat	160	5	278,0	318,0	10,16	10,10	− 0,59
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,09	− 0,04
Schwefelsäure und Kaliumchlorat	160	5	278,0	318,0	10,16	10,17	− 0,10
	160	15	11,1	12,7	254,00	253,08	− 0,06
Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat	160	5	278,0	318,0	10,16	10,13	− 0,30
	160	15	11,1	12,7	254,00	254,16	− 0,06

suchen haben wir bei der Darstellung des reinen Natriumsalzes beobachtet, daß die Anwesenheit von Salzsäure die Hauptgefahr für die konstante Zusammensetzung des Salzes ist, denn nicht nur beim Kochen entsteht Chlor und Selenat wird zu Selenit reduziert[1]), sondern auch in der Kälte. Auch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wirkt die Salzsäure gefährlich, so daß die Gewichtsverluste am gefällten Bariumselenat nicht der Löslichkeit entsprechen; sie waren viel größer, was man leicht durch Bestimmen des durch Reduktion ausgeschiedenen Selens entscheiden kann. Die gewogene Menge des Niederschlags war aber trotzdem schwerer als dem Bariumselenat entsprochen hätte, weil bei Gegen-

[1]) O. Pettersson, diese Ztschrft. 12, 287 (1873).

wart von Bariumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd Adsorptionsverbindungen entstehen. Die Fällung mit Bariumnitrat führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis, wie auch schon Rose erkannt hatte. Auch hier übte die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd keinen günstigen Einfluß aus. Alle diese Schwierigkeiten verschwanden aber, als wir bei unseren Versuchen, bei denen mich mein Assistent J. Vodrážka unterstützte, die Fällung mit Bariumhydroxyd vornahmen und das gleichzeitig gefällte Bariumcarbonat durch eine Zugabe von Perchlorsäure in Lösung brachten. Die günstigen Resultate, die durch Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, Bariumperchlorat und Perchlorsäure bedingt werden, kann man so erklären, daß:

1. Wasserstoffsuperoxyd der Entstehung von Seleniten entgegenwirkt:

2. die zugesetzte Perchlorsäure die Löslichkeit von Bariumselenat vermindert und die Adsorption des Perchlorats durch dasselbe Kation eliminiert und

3. Bariumperchlorat nicht das Entstehen von Additionsverbindungen mit Selenaten bei diesen Bedingungen fördert.

Nach einer großen Reihe von Vorversuchen haben wir endlich den folgenden Analysengang ausgearbeitet:

40 *ccm* Natriumselenatlösung werden mit höchstens 10%iger Perchlorsäure (Merck) angesäuert (es genügt eine Acidität von 0,5—2 *ccm* dieser Säure), mit 2 Tropfen 10%iger Silberperchlorat-Lösung versetzt und anschließend bis zum Sieden erhitzt. Aus der Bürette wird langsam und unter tüchtigem Rühren tropfenweise eine 0,5—0,25 m-Bariumperchloratlösung zugesetzt. Die Fällung wird ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad ruhig stehen gelassen und am nächsten Tag durch einen porösen Tiegel (A 1 oder A 2) filtriert. Zum Auswaschen der kleinen Krystalle von Bariumselenat wird die Mutterlauge angewendet, sodann wird gut abgesaugt und zum Schluß 4mal mit 2, höchstens 3 *ccm* kaltem destillierten Wasser ausgewaschen. Darauf wird bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und das Bariumselenat gewogen. (Faktor für Se-Berechnung 0,28229, für SeO_3 0,45338).

Nach diesen Vorschriften gefälltes Bariumselenat kann man, wovon wir uns überzeugt haben, auch bei höherer Temperatur (bis 200° C) trocknen. In der Tabelle III (S. 175) sind die Resultate eingetragen; sie zeigen klar, daß das beschriebene Verfahren sich zur direkten Bestimmung von SeO_4'' gut eignet, und zwar auch bei Gegenwart von SeO_3''-, AsO_3'''- und AsO_4'''-Ionen.

Ähnlich wie mit Bariumperchlorat kann man auch mit Benzidinperchlorat zur quantitativen Fällung und Bestimmung von Benzidinselenat kommen, denn die Substanz hat analoge Eigenschaften, wenn

Tabelle III.

Flüssigkeit ccm	Zugesetzt 0,25 m-$Ba(ClO_4)_2$-Lösung ccm	SeO_2 mg	As_2O_3 mg	As_2O_5 mg	SeO_3 mg	Gefunden SeO_3 mg	Fehler %
120	1	277,0	—	—	12,1	12,06	− 0,33
120	2	221,6	—	—	60,6	60,70	+ 0,16
120	4	166,2	—	—	121,2	121,20	± 0
120	6	110,8	—	—	181,8	181,90	+ 0,05
120	8	55,4	—	—	242,4	242,50	+ 0,04
120	10	11,1	—	—	303,0	303,00	± 0
50	1	—	254,0	—	12,1	12,01	− 0,74
50	2	—	203,2	—	60,6	60,71	+ 0,17
50	4	—	152,4	—	121,2	121,42	+ 0,19
50	6	—	101,6	—	181,8	181,85	+ 0,03
50	8	—	50,8	—	242,4	242,4	− 0,01
50	10	—	10,2	—	303,0	303,13	+ 0,04
50	1	—	—	287,5	12,1	12,06	− 0,49
50	2	—	—	230,0	60,6	60,57	− 0,05
50	4	—	—	172,5	121,2	121,14	− 0,05
50	6	—	—	115,0	181,8	181,85	+ 0,03
50	8	—	—	57,5	242,4	242,37	− 0,01
50	10	—	—	11,5	303,0	303,04	+ 0,01
80	1	277,0	254,0	—	12,1	12,00	− 0,83
80	2	221,6	203,2	—	60,6	60,48	− 0,20
80	4	166,2	152,4	—	121,2	121,51	+ 0,25
80	6	110,8	101,6	—	181,8	182,21	+ 0,22
80	8	55,4	50,8	—	242,4	242,64	+ 0,10
80	10	11,1	10,2	—	303,0	303,04	+ 0,01
60	1	277,0	—	287,5	12,1	12,01	− 0,74
60	2	221,6	—	230,0	60,6	60,68	+ 0,13
60	4	166,2	—	172,5	121,2	121,42	+ 0,19
60	6	110,8	—	115,0	181,8	182,12	+ 0,18
60	8	55,4	—	57,5	242,4	242,78	+ 0,16
60	10	11,1	—	11,5	303,0	303,08	+ 0,03
80	1	—	254,0	287,5	12,01	12,01	− 0,74
80	2	—	203,2	230,0	60,6	60,73	+ 0,21
80	4	—	152,4	172,5	121,2	121,38	+ 0,16
80	6	—	101,6	115,0	181,8	182,16	+ 0,20
80	8	—	50,8	57,5	242,4	242,69	+ 0,12
80	10	—	10,2	11,5	303,08	303,08	+ 0,03
100	1	277,0	254,0	287,5	12,1	12,01	− 0,74
100	2	221,6	203,2	230,0	60,6	60,53	− 0,12
100	4	166,2	152,4	172,5	121,2	121,37	+ 0,14
100	6	110,8	101,6	115,8	181,8	182,16	+ 0,20
100	8	55,4	50,8	57,5	242,4	242,74	+ 0,14
100	10	11,1	10,2	11,5	303,0	303,08	+ 0,03

so gearbeitet wird, wie es die allgemein bekannten Vorschriften für die Benzidinsulfatausscheidung erfordern.

Die Bestimmung des SeO_3''-Ions bietet unüberwindliche Schwierigkeiten, wenn man sich bemüht, sie direkt durchzuführen: es ist einfacher und daher ratsam, indirekt zu verfahren, und zwar so, daß man erstens den Gesamtgehalt an Selen in beiden Formen (SeO_3'' und SeO_4'') nach der Reduktion ermittelt, und zweitens SeO_4'' nach dem Ausfällen als Bariumselenat gesondert bestimmt. Die gefundene Differenz wird auf Selenit berechnet.

Da V. Hovorka[1]), Dozent unseres analytischen Institutes (Direktor Prof. Dr. h. c. Josef Hanuš) die Reduktion der Selenverbindungen in der letzten Zeit sehr ausführlich verfolgt und die Trennung verschiedener Elemente außer Arsen von Selen studiert hat, so konnten wir alle seine praktischen Erfahrungen unseren Versuchen zugrunde legen und uns der speziellen Frage zuwenden, wie die Reduktion bei Gegenwart von allen von uns genannten Ionen verläuft. Wir haben endlich folgenden Analysengang ausgearbeitet:

Die zu analysierende Lösung wird mit 10—15 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, mit destilliertem Wasser auf 300—400 *ccm* verdünnt, mit Hydrazinsulfat versetzt, das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem elektrischen Netz bis zum beginnenden Kochen erwärmt. Das Becherglas wird dann auf das Wasserbad gesetzt und die Reduktion durch langsames Anwärmen begünstigt. Die langsame Erwärmung ist zu beachten, damit Arsen nicht durch die Fällung mitgerissen wird. Das Erwärmen wird so lange fortgeführt, bis das gefällte Selen eine graue bis rötlichgraue Farbe angenommen hat und zu Boden gesunken ist. Es darf sich nicht zu größeren dunklen Klumpen zusammenballen, da sonst das Arsen sich in dem ausgefällten Selen ausscheidet. Es wird immer in poröse Tiegel (A 2) abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Resultate sind der Kürze halber in der Tabelle IV zusammengestellt; es geht daraus

Tabelle IV.

As_2O_3 *mg*	As_2O_5 *mg*	SeO_2 *mg*	SeO_3 *mg*	Zusammen Se *mg*	Gefunden Se *mg*	Fehler %
10,2	—	197,3	180,7	378,0	378,4	+0,11
203,2	—	39,46	36,14	75,6	76,2	+0,71
—	11,5	197,3	180,7	378,0	378,3	+0,08
—	230,0	39,46	36,14	75,6	75,9	+0,39
10,2	11,5	197,3	180,7	378,0	378,3	+0,08
203,2	230,0	39,46	36,14	75,6	76,0	+0,53

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 125, 182 (1935).

hervor, daß die Bestimmung des Selens aus der Selenit- wie auch aus der Selenatform ganz gut vor sich geht, und zwar auch in Gegenwart von Arseniten und Arsenaten.

Zum Schluß unserer Arbeit haben wir einige Versuche unternommen, um zu zeigen, daß wir mit unserer Methode im Stande sind, alle vier Formen AsO_3''', AsO_4''', SeO_3'' und SeO_4'' nebeneinander in einer Lösung zu bestimmen.

Wir haben folgende drei Fälle gewählt:

Die Lösung enthält	Gefunden	Differenz %
a) 762 *mg* As_2O_3	763,2 *mg* As_2O_3	+ 0,15
863 „ As_2O_5	863,2 „ As_2O_5	+ 0,02
277 „ SeO_2	278,0 „ SeO_2	+ 0,36
606 „ SeO_3	606,6 „ SeO_3	+ 0,10
b) 508 „ As_2O_3	507,9 „ As_2O_3	− 0,02
287 „ As_2O_5	288,0 „ As_2O_5	+ 0,34
554 „ SeO_2	553,3 „ SeO_2	− 0,12
121,2 *mg* SeO_3	121,3 „ SeO_3	+ 0,10
c) 254 *mg* As_2O_3	254,3 „ As_2O_3	+ 0,12
575 „ As_2O_5	576,0 „ As_2O_5	+ 0,17
831 „ SeO_2	831,2 „ SeO_2	+ 0,02
909 „ SeO_3	909,9 „ SeO_3	+ 0,10

Damit wird die völlige Richtigkeit der Methode dargetan.

Zusammenfassung:

1. Es wird eine Methode der quantitativen Bestimmung der vier Anionen: AsO_3''', AsO_4''', SeO_3'' und SeO_4'' nebeneinander beschrieben.

2. AsO_4-Ionen können bei Gegenwart von allen anderen hier angegebenen Ionen mit Magnesiamixtur gefällt werden. AsO_3''' kann nach Oxydation mitbestimmt und indirekt berechnet werden. Zur Oxydation eignet sich in diesem Fall besonders gut ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung.

3. Es wurde gefunden, daß die Anwesenheit von Cl-Ionen die Fällung von Bariumselenat behindert, und daß bei deren Abwesenheit Bariumperchlorat als geeignetes Reagens angezeigt ist und die quantitative Fällung erlaubt. Um die SeO_3''-Form zu bestimmen, kann man auch bei Gegenwart von AsO_3''' und AsO_4''' in einem Teil der Lösung den Gesamtgehalt an Selen nach Reduktion als Element wägen und in einem anderen Teil SeO_4'' als $BaSeO_4$ fällen.

4. Molybdänreagens kann nur zur Anreicherung von Spuren der Arsensäure dienen, denn der Niederschlag reißt sehr viele Selenverbindungen mit, die sich nicht auswaschen und sich nur nach dem Lösen durch Anwendung von Magnesiamixtur entfernen lassen.

Eine Reaktion auf Mangan.

Von

Einar Jensen.

[Eingegangen am 17. April 1937.]

Die am meisten verwendete und wohl auch mit die beste Reaktion auf kleine Mengen Mangan ist bekanntlich die Manganschmelze (das Niederschmelzen mit Soda und Salpeter). Die Methode ist zwar sehr empfindlich, aber nicht ganz zuverlässig: denn auch andere Elemente können, wenn sie in größeren Mengen vorliegen, der Soda-Salpeterschmelze einen grünen Farbton mitteilen. Dazu kommt, daß die Reaktion etwas beschwerlich ist: eine Reaktion auf nassem Wege wäre vorzuziehen. Man kennt auch seit langer Zeit mehrere dieser Art, die erlauben, selbst kleine Manganmengen direkt nachzuweisen, ohne daß es notwendig ist, das Mangan vorher zu isolieren. Diese Methoden beruhen alle darauf, daß das Mangan in saurer Lösung bis zur Permangansäure oxydiert wird: die rote Farbe der Permangansäure läßt sich dabei leicht beobachten. Die am meisten verwendete Form dieser Reaktion ist wohl diejenige, die nach W. Crum[1]) benannt ist, und die darauf beruht, daß das Mangan in stark salpetersaurer Lösung durch Plumbioxyd oxydiert wird; nachdem das Reagens sich zu Boden gesetzt hat, kann die rote Farbe beobachtet werden. Eine andere, viel verwendete Methode ist die Oxydation in schwach schwefel- oder salpetersaurer Lösung durch Ammoniumpersulfat unter Zufügen großer Mengen von Schwefelsäure. Silbernitrat wird dabei als Katalysator in Spuren zugesetzt.

Alle diese Reaktionen leiden aber unter dem Fehler, daß die gebildete Permangansäure gegen Salzsäure (oder Chloride in saurer Lösung) sehr empfindlich ist: daher muß man immer alle Chlorverbindungen aus der Lösung entfernen, ehe diese Reaktionen verwendet werden können. Dieser Umstand begrenzt ihre Anwendungsmöglichkeit als zugleich schnelle und sichere Reaktionen auf kleine Manganmengen. Die folgende Reaktion auf nassem Wege ist frei von diesem Mangel und dürfte daher von Interesse sein.

Sie beruht darauf, daß jede beliebige Manganverbindung mit Äther Salzsäure und einem passenden Oxydationsmittel eine schön grüngefärbte Verbindung liefert, die in der Äther-Salzsäure löslich ist. Die Grünfärbung wird zuerst von J. Nicklès[2]) erwähnt. Später ist sie u. a. von R. J. Meyer und H. Best[3]) untersucht worden; sie fanden, daß die Farbe wahrscheinlich Mangantrichlorid zuzuschreiben ist.

L. L. de Koninck[4]) hat vorgeschlagen, die grüne Farbe, die entsteht, wenn man Manganverbindungen in konz. Salzsäure löst, aufkocht

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **60**, 24 (1921). — [2]) Chem. News **12**, 254 (1865). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **22**, 179 (1900). — [4]) Bull. soc. chim. de Paris [3] **28**, 718 (1902); vergl. diese Ztschrft. **43**, 418 (1904).

und mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt, als qualitative Reaktion auf Mangan zu verwenden. Die dabei auftretende Färbung verschwindet erst nach längerem Kochen. Er schlägt auch vor, die Reaktion zum Nachweis der Oxydationsmittel, die die Färbung hervorzurufen imstande sind, zu verwenden: diese sind außer der schon erwähnten Salpetersäure: Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Plumbioxyd; dagegen nicht Perchlorate, Bromate, Brom, Natriumperoxyd oder Persulfate: merkwürdigerweise auch nicht Nitrite oder Mennige.

de Koninck's Reaktion ist wenig empfindlich, weil das Reaktionsgemisch durch Chlor und Stickoxyde (Nitrosylchlorid) stark gefärbt wird. Selbst nach Eindampfen der wäßrigen Manganlösungen zur Trockne und Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure und ein Paar Tropfen konz. Salpetersäure zum Rückstand scheint die Erfassungsgrenze nur etwa bei 0,05 *mg* zu liegen. Dazu kommt noch, daß die Farbe ein nur wenig charakteristisches bräunliches Grün ist, und daß sie je nach den äußeren Bedingungen etwas wechselt und dabei ins Braune übergeht.

Dagegen zeigt die Grünfärbung, die von Nicklès in Äther-Salzsäure gefunden wurde, ein viel reineres Grün und ist daher viel leichter zu erkennen; sie wäre daher auf jeden Fall als spezifische Reaktion auf Mangan vorzuziehen.

Es ist mir nun gelungen, ganz einfache Bedingungen dafür zu finden, daß das Entstehen dieser grünen Farbe als sehr rascher Mangannachweis für jede Lösung verwendet werden kann. Liegt ein fester Stoff zur Untersuchung vor, kann man ihn in einer für den Fall passenden konzentrierten oder verdünnten Säure lösen. Bis zu 1 *ccm* dieser Lösung wird mit wenigstens dem doppelten Volumen konz. Salzsäure (z. B. 2 *ccm*) und dann mit wenigstens ungefähr 4 *ccm* Äther-Salzsäure versetzt. Die Äther-Salzsäure wird hergestellt durch Vermischen gleicher Raumteile von Äthyläther und von konz. Salzsäure. Bei Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat nimmt die zu untersuchende Lösung bei Gegenwart von Mangan im Laufe weniger Sekunden eine grüne Farbe an. Liegt das Mangan schon von vornherein in vier- oder höherwertiger Form vor, so erscheint die Farbe auch ohne Zusatz von Kaliumchlorat. Bei Lösungen, die kleinere Mengen Mangan als 0,05 *mg* in 10 *ccm* Flüssigkeit enthalten, wird die grüne Farbe durch die gelbe des freigewordenen Chlors verdeckt. In dieser Form („A") ist der ganze Nachweis in etwa ½ min ausgeführt,

Die Empfindlichkeit kann gesteigert werden durch die folgende Ausführungsart („B"), die zwar das Auftreten der gelben Chlorfarbe verhindert, aber auch etwas längere Zeit (2—5 min) in Anspruch nimmt. Einige Tropfen der zu prüfenden Lösung werden in einem Porzellanschälchen zur Trockne verdampft: der Rückstand wird sodann noch warm mit ein paar Tropfen konz. Salpetersäure angefeuchtet und das

Ganze nach kurzer Kühlung mit einigen *ccm* Äther-Salzsäure übergossen. Manganmengen bis 0,005 *mg* geben noch eine schöne, deutliche Grünfärbung, und Mengen von 0,002 *mg* können eben noch erkannt werden durch eine vorübergehende graugrüne Färbung im Augenblick des Vermischens der zwei Flüssigkeiten. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Erfassungsgrenze der sehr empfindlichen Crumschen Reaktion etwa 0,005 *mg* ist.

Als Beispiel soll erwähnt werden, daß ich im Laufe von 2 min mit der größten Leichtigkeit nach meiner Ausführungsart „A" Mangan in 10 *mg* einer Kalkspatprobe nachweisen konnte, die 0,7% MnO enthielt.

Bei größeren Manganmengen (etwa über ½ *mg*) dauert es einige Minuten, bis sich die Farbe mit voller Stärke entwickelt hat; und sie verschwindet wieder nach einer halben bis ein paar Stunden. Dennoch läßt sich die Reaktion für rohe colorimetrische Manganbestimmungen im Reagensglas anwenden.

Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe augenblicklich.

Die Methode in der Form „A" oder „B" erlaubt den direkten Nachweis kleiner Manganmengen in jeder beliebigen farblosen oder nur schwach gefärbten Lösung. Ist die Lösung oder der Stoff, der geprüft werden soll, stark gefärbt, so wird, wie dies immer bei Farbenreaktionen der Fall ist, die Empfindlichkeit herabgesetzt. Daher habe ich die diesbezügliche Wirkung der wichtigsten gefärbten Metall-Ionen ausprobiert.

Nickel gibt mit einem Gemisch von konz. Salzsäure und Äther-Salzsäure eine grüne Farbe, die durch freies Chlor (vom Kaliumchlorat) nicht verändert wird. Kobalt gibt eine intensive Blaufärbung, die durch Chlor mehr grünlich erscheint. Kupfer und Eisen liefern gelbe Farben, und dreiwertiges Chrom gibt ein Grauviolett, das mit Chlor grünlichbraun erscheint. Ich stellte Lösungen her, die je *ccm* 10 *mg* des färbenden Metalles enthielten (also sehr intensiv gefärbte Lösungen). Von jeder dieser Lösungen wurde 1 *ccm* in ein Reagensglas oder ein Schälchen gebracht, und ich bestimmte nun sowohl nach Methode „A" wie nach „B" die kleinste Menge Mangan, die sich noch mit Sicherheit in der Flüssigkeit nachweisen ließ. In der nachstehenden Tabelle sind unter I diese Manganmengen in *mg* aufgeführt und daneben unter II das Verhältnis der Mengen des färbenden Metalles (das heißt 10 *mg*) und dieser Manganmenge.

Wie erwartet ist die Empfindlichkeit sehr viel geringer geworden; sie ist auch nach Methode „B" nur noch wenig größer als nach Methode „A", was wenigstens zum Teil damit zusammenhängen dürfte, daß der gebildete glühbeständige Rückstand sich nur schwer in der konz. Salpetersäure löst. Selbst in intensiv gefärbten Metallsalzlösungen läßt sich demnach das Mangan noch in ziemlich kleinen Mengen nachweisen.

	„A"		„B"	
	I	II	I	II
Nickel	0,3	30	0,2	50
Kobalt	2,0	5	1,0	10
Kupfer	1,0	10	0,6	15
Eisen	0,2	50	0,03	300
Chrom	0,3	30	0,5	20

Es dürfte von großem Vorteil sein, daß sämtliche zu diesem Nachweis nötigen Reagenzien in jedem Laboratorium zu finden sind.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. P. Haas. K. Fresenius.

Literatur. H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen. 102 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1937. Preis brosch. RM 7.50.

In den letzten Jahren hat das Interesse an der von J. Heyrovský[1]) in Prag begründeten polarographischen Analyse ganz wesentlich zugenommen, namentlich seit verschiedene Firmen gut durchkonstruierte Apparate herstellen, die die selbstätige Untersuchung und Aufzeichnung der chemischen Zusammensetzung von Lösungen ermöglichen, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Es ist aber nicht ganz einfach, durch das Studium des umfangreichen polarographischen Schrifttums die Methodik rasch zu erlernen. Daher füllt das von Hans Hohn verfaßte Laboratoriumsbuch „Chemische Analysen mit dem Polarographen", das als Band III der von E. Zintl herausgegebenen „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis" erschienen ist, eine fühlbare Lücke aus.

Nach einer kurzen theoretischen Einleitung, die das Prinzip der Methode behandelt, gibt Hohn, der an der Entwicklung des Polarographen selbst mitgearbeitet hat, eine eingehende und klare Beschreibung über den Aufbau, die Schaltung und die Bedienung der Apparatur. Von besonderem Interesse ist natürlich der umfangreiche Abschnitt „Technik der polarographischen Analyse", weil er an mancherlei Beispielen die erwünschte praktische Einführung gibt. Eine kurze Anleitung zur Pflege der Apparatur und eine Betriebsvorschrift bilden den Schluß des Buches. Leider ist der theoretische Teil sehr kurz behandelt worden; ein etwas näheres Eingehen auf die Theorie hätte den Wert des Buches

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 206 (1933); **92**, 321 (1933); **97**, 202 (1934); **102**, 385 (1935).

noch wesentlich erhöht. Trotzdem wird jeder Chemiker, der das neuartige Analysenverfahren anwenden will, das Buch zu Rate ziehen und dem Verfasser Dank dafür wissen, daß er ihm die praktische Einarbeitung so erleichtert hat.

Erna Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm, Neuere maßanalytische Methoden. Zweite neubearbeitete und erweiterte Auflage. 234 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1937. Preis geb. RM 23.60.

Die erste Auflage dieses Buches, das den 33. Band der von Wilhelm Böttger herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse" bildet, ist an dieser Stelle[1]) erst vor 2 Jahren besprochen worden. Heute liegt nun schon die zweite Auflage vor. Ein Zeichen dafür, welch gute Aufnahme diese Darstellung gefunden hat und ein Beweis für das Interesse, das den neueren maßanalytischen Verfahren entgegengebracht wird. Die zweite Auflage ist sehr sorgfältig bearbeitet und durch einen Beitrag von H. Stamm erweitert worden, der die Verwendung des Permanganats zu Titrationen in alkalischer Lösung behandelt. Bei diesem, von Stamm empfohlenen Verfahren wird das Permanganat nur bis zum Manganat reduziert. Gegenüber dem Arbeiten in saurer Lösung hat die Titration in alkalischer Lösung voraus, daß Oxydationen, die schwer und deshalb meist langsamer vor sich gehen, rascher erfolgen, und daß daher manche Oxydation durchgeführt werden kann, die in saurer Lösung nicht gelingt. Auf die Vervollständigung der Literaturübersichten und Ausgestaltung des Sachregisters sei besonders hingewiesen.

Späth, Thirring, Mark, Heisenberg, Menger, Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Dritter Zyklus. 132 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1936. Preis geb. RM 3.60.

Die Wiener Vorträge, deren erster und zweiter Zyklus an dieser Stelle[2]) angezeigt worden sind, begegnen stets besonderem Interesse. E. Späth schildert die Vitamine und ihre Bedeutung, H. Thirring die physikalischen Entdeckungen der letzten Jahre, H. Mark behandelt extreme Versuchsbedingungen als Quelle des Fortschritts, W. Heisenberg prinzipielle Fragen der modernen Physik, während R. Menger einige neuere Fortschritte in der exakten Behandlung sozialwissenschaftlicher Probleme bespricht. Auch diesmal wieder zeichnen sich die Wiener Vorträge dadurch aus, daß sie ungemein anregend sind und daß man reiche Belehrung aus ihnen schöpfen kann.

L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode. 231 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1937. Preis brosch. RM 14.40.

Die von dem russischen Botaniker M. Tswett entwickelte chromatographische Adsorptionsmethode beruht auf folgender Grundlage: Schüttelt man eine Lösung, die mehrere stark gefärbte Verbindungen enthält, mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 117 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 115 (1934); **101**, 38 (1935).

einem geeigneten Adsorptionsmittel, so verteilen sich diese je nach den Mengenverhältnissen und den Adsorptionskoeffizienten zwischen den beiden Phasen. Unter günstigen Bedingungen dringen die einzelnen Farbstoffe mehr oder weniger tief in das Adsorptionsmittel ein und reichern sich dort an. Die adsorbierten Farbstoffe lassen sich kaum mehr voneinander trennen. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse, wenn das Adsorptionsmittel nur in einer bestimmten Richtung durchströmt wird. Tswett hat bei seinen grundlegenden Versuchen auf eine in ein senkrecht gestelltes Glasrohr eingestampfte Säule von pulverförmigem Calciumcarbonat einen aus grünen Blättern bereiteten Petroläther-Auszug gegossen und folgende Beobachtungen machen können: Der scheinbar homogene Pigmentinhalt der allmählich durchsickernden Lösung wurde bald zerlegt; im oberen Säulenteil erschien eine gelbe Scheibe, knapp darunter sah man zwei grün gefärbte Zonen, während drei andere gelbe Komponenten weiter nach unten vordrangen und erst in den tiefer liegenden Teilen hängen blieben. Noch viel schöner wird das „Chromatogramm", wenn man erhebliche Mengen von dem reinen Lösungsmittel nachgießt und so das Bild „entwickelt". Es bilden sich weiße Zwischenräume, die sich dadurch verbreitern, daß die einzelnen Farbstoffe ungleich schnell nach unten wandern. Eine gelbe Substanz (Carotin) passiert die ganze Schicht und gelangt in das Filtrat. Damit hat Tswett das Chlorophyll in verschiedene Bestandteile zerlegt. Er hat dann die Säule zerschnitten und die einzelnen Farbstoffe z. B. mit Alkohol herausgelöst und so nach dem Abfiltrieren des Adsorptionsmittels einheitliche Pigmentlösungen erhalten, die zur spektroskopischen und chemischen Untersuchung dienen können. Die chromatographische Adsorptionsmethode, die vielen analytischen Chemikern noch unbekannt ist, hat im Laufe der letzten Jahrzehnte eine lebhafte Entwicklung durchgemacht und auf den verschiedensten Gebieten, namentlich in der reinen und angewandten organischen Chemie, der Biochemie und Physiologie Anwendung gefunden. An dem Ausbau des Verfahrens haben auch die beiden Verfasser des vorliegenden Buches mitgearbeitet. Wer sich über Grundlagen, Methodik und Anwendung der chromatographischen Adsorptionsmethode unterrichten will, wird um so lieber zu diesem Leitfaden greifen, als die Originalliteratur sehr zerstreut und zum Teil schwer zugänglich ist.

W. Machu, Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen. 408 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1937. Preis brosch. RM 39.—.

Die groß angelegte Monographie bringt alles Wissenswerte über das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen in übersichtlicher Anordnung. Den Analytiker interessiert natürlich in erster Linie das Kapitel, das auf einem Dutzend Seiten den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate behandelt. Alles, was man über das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen wissen möchte, findet man leicht in dem Buch, das ausführliche Literaturverzeichnisse am Schluß jedes einzelnen Kapitels besonders wertvoll machen.

Molisch-Festschrift. Sonderband zu Band 21 der Zeitschrift „Mikrochemie". 454 Seiten. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1936. Preis geb. RM 30.—.

Am 6. Dezember 1936 konnte Hans Molisch seinen 80. Genurtstag feiern. Zu diesem Tage haben Freunde, Schüler und Fachgenossen dem Jubilar eine Festschrift gewidmet als Zeichen des Dankes für seine Verdienste um die Zeitschrift Mikrochemie und als Anerkennung für seine hervorragenden Leistungen auf dem Gebiet der Pflanzenmikrochemie. Dem stattlichen Band, den ein Bild des Jubilars schmückt, ist eine Glückwunschadresse von Redaktion und Verleger der Mikrochemie vorangestellt. Unter den zahlreichen Abhandlungen der Festschrift finden sich viele wertvolle Beiträge bekannter Forscher. R. Fresenius.

Mikrobestimmung von Siedepunkt und Schmelzpunkt, Mikrosublimation. Die fraktionierte Destillation von wenigen *cmm* Flüssigkeit nach der „Kaltpunkt-Kondensationsmethode" von A. A. Benedetti-Pichler und J. A. Rachele[1]) kann z. B. zur Trennung von Elementen durch Destillation dienen[2]). *Prinzip:* Ein stark wirkender Kühler von kleiner Oberfläche liegt sehr nahe der Flüssigkeit, die unterhalb ihres Siedepunktes zum Verdampfen gebracht wird. Das Destillat wird auf einem kalten Punkt des Kühlers unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche aufgefangen. *Apparatur*[3]*):* Der Zahntrieb A (Abb. 30) zur Vertikalverschiebung des Kühlers B ist in einem Holzklotz befestigt, der in eine Kühlerklammer eingespannt ist. Am Oberende von A ist das kurze Ende eines 5 *mm*-Winkelrohres mit Khotinsky-Kitt befestigt. An das waagerechte Ende ist B ebenso angekittet. Das Mantelrohr des Mikrokühlers ist aus weichem 6 *mm*-Glasrohr zu einem unteren Durchmesser von 1,5 *mm* und oberen Durchmesser von 3 *mm* ausgezogen; die Länge beträgt etwa 60 *mm*. In diesem Mantel befinden sich zwei Capillaren, beide mit einem Außendurchmesser von weniger als 0,5 *mm*; eine ist etwas länger und reicht fast bis zum Boden des Mantels.

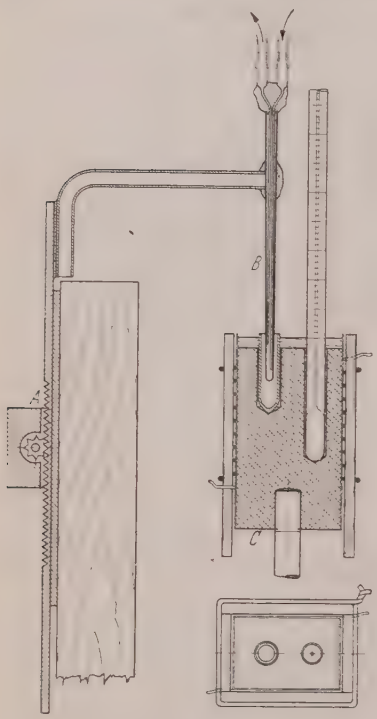


Abb. 30.

[1]) Mikrochemie **19**, 1 (1935). — [2]) A. A. Noyes und W. C. Bray, System of qualitative analysis for the rare elements (1927). — [3]) Vorläufige Versuchsausführung.

Das Oberende einer jeden ist zu einer länglichen, oben wieder verengten Kammer (etwa 2 *mm* ⌀) aufgeblasen. Daran wird je ein Schlauch befestigt. Das Oberende des Mantels wird wie oben luftdicht verkittet, so daß auch die herausragenden Enden der Capillaren dadurch ganz fest mit dem Mantel verbunden werden. Ein an der kürzeren Capillare befestigter Schlauch ist mit einem Saugkolben, dieser mit der Pumpe verbunden. Der Schlauch an der längeren Capillare taucht in ein Becherglas mit zerkleinertem Eis und Wasser. Auf diese Weise zirkuliert eiskaltes Wasser durch den Mantel, wenn ein Vakuum angeschlossen wird, wobei der Kühler lediglich bis zum unteren Ende der kürzeren Capillare gekühlt wird. Der Aluminiumheizblock C ($2 \times 3 \times 5$ *cm*) ist mittels eines darin festgeschraubten Messingstabes in eine Bürettenklammer eingespannt. C hat oben zwei Bohrungen von je 7 *mm* Durchmesser. In die eine Bohrung kommt ein Thermometer, in die andere wird das Destilliergefäß, ein Probierglas (6×20—30 *mm*), eingesenkt. Auf C liegt ein passend ausgebohrter Asbestdeckel. Die dünne Glimmerumhüllung der vier Seitenwände ist mit etwa 60 *cm* Nichromdraht Nr. 27 bewickelt. Darüber sind Asbestplatten befestigt, durch welche die Drahtenden hindurchgeführt sind. Diese können an Batterieklemmen angeschlossen werden. 120 V; 1 Biddlewiderstand in Serienschaltung. *Ausführungsbeispiel:* Vor Einsetzen des Probierglases wird die Temperatur von C auf etwa 90° eingestellt. In das Probierglas bringt man 10 *cmm* 0,1%iger Se-Lösung [1 *cmm* Se-Lösung (= 1 γ Se) + 9 *cmm* 9 m-Bromwasserstoffsäure] und zentrifugiert. Man läßt Eiswasser durch B laufen und setzt das Probierglas in C ein. Nach Aufbringen eines winzigen Bromtröpfchens auf die Kühlerspitze setzt man B mittels A in das Probierglas ein. B wird alle 5 min gehoben und das entstandene Destillat mit einer Capillarpipette abgezogen. Das wird so lange wiederholt, bis das Probierglas leer ist. So lassen sich z. B. sechs Fraktionen von je 1,5—2 *cm* auffangen. Noch mit 50 γ Se verläuft die Fraktionierung befriedigend.

Der Mikrodestillationsapparat*) von B. L. Clarke und H. W. Hermance[1]) vermeidet Stoßen, Schäumen und Tröpfchennebel. Die Destillationskammer hat die Form einer stark abgeplatteten Kugel; die Flüssigkeit wird durch einen Seitenansatz mit Schliffstopfen eingefüllt und durch eine Schicht von „Ottawa"-Sand aufgesaugt. Der Boden der Destillierkammer ruht auf einem elektrisch oder mit Mikroflamme erhitzten Aluminiumblock. Aus der Mitte der Kammer ragt eine kurze Kolonne auf, deren Wände stellenweise zu dünnwandigen Dornen eingedrückt sind. Der Apparat ist mit Federklammern am Heizblock befestigt. Vom Scheitel der Kolonne werden die Dämpfe durch ein ziemlich weites Rohr zur Vorlage hinabgeleitet. Diese besteht aus einer Mikroeprouvette, deren Unterteil zu einer Kugel mit kegelförmigem Ende geblasen ist. Das Ableitungsrohr ist an die Seitenwand dieser Kugel angeschmolzen. Die Vorlage taucht in ein Kühlbad. Man entfernt das Destillat aus dem Kegelende mittels Capillarpipette oder -hebers.

P. Haas.

[1]) Mikrochemie **18**, 289 (1935). — *) Zeichnung und Lichtbild im Original.

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe. Einige verbesserte Apparate und Methoden zum Arbeiten mit kleinen Flüssigkeits- und Fällungsmengen beschreiben B. L. Clarke und H. W. Hermance[1]). a) Capillare Heberpipetten. Die Bewegung der Flüssigkeit wird durch Luftdruckänderung im kugelig aufgeblasenen, unten kegelförmigen Sammelgefäß geregelt. Man saugt oder bläst schwach mit dem Munde durch einen dünnwandigen Schlauch, der an einem Ansatz am Kugelscheitel angebracht werden kann. Man kann mit dem Capillarheber u. a. auch Waschflüssigkeit zusetzen oder Luft durchperlen lassen (um zu rühren). Der Heber endet in einer feinen, leicht gekrümmten Spitze, die z. B. an die Seitenwand eines Zentrifugenrohrs angelegt wird. Das untere Ende des Sammelgefäßes ist nach der Hebermündung zu verengt. Zum quantitativen Auswaschen der Pipette saugt man einige Tropfen der Waschflüssigkeit, danach einen raschen Luftstrom ein. Nach mehreren Sekunden drückt man die Flüssigkeit hinaus. Für mehr kontinuierliche Arbeit dient eine Pipette mit Auslaß am Boden, der mit Gummikappe samt Glasperle verschlossen ist*). Zwischen Gummi und Flüssigkeit bleibt eine Luftblase. Der Apparat kann für Seriengebrauch in ein Stativ mit Zahntrieb*) eingespannt werden. b) Filter: Die Heberpipette mit Auslaß kann an ihrer Spitze als Mikrofilter ausgebildet sein*), ähnlich dem Ende eines Glasfilterstäbchens. Als Filterschicht dient ein Bäuschchen Filtrierpapierfasern. Der absteigende Heberarm ist länger als bei den obigen Modellen. Das Filterende kann auch abnehmbar sein. Diese Vorrichtung eignet sich besonders für Trennungen, bei denen die Fällung auf dem Filter wieder gelöst werden soll. Nach Ablassen von Filtrat und Waschwässern durch den Bodenauslaß wird das Lösungsmittel in das Sammelgefäß hochgesaugt und der Auslaß verschlossen. Dann treibt man das Lösungsmittel in gewünschtem Tempo durch das Filter zurück. Die erhaltene Lösung kann entweder wieder ins ursprüngliche Gefäß gebracht oder ins Sammelgefäß zurückgesaugt werden. c) Abdampfschälchen mit Heizmantel für wenige Zehntel-*ccm* Lösung*). Man bläst in ein Stück Glasrohr zuerst eine Kugel von etwa 2 *cm* ∅. Dann läßt man einen Teil ihrer Wand zu einem Näpfchen einfallen. Das eine der Rohrenden wird fein ausgezogen (Mündung 1 *mm* lichte Weite) und aufwärts gebogen, das andere wird senkrecht abgebogen und durch den Gummistopfen eines Erlenmeyerkolbens gesteckt. In diesem wird Wasserdampf entwickelt, der erstens als Dampfbad wirkt, zweitens die Lösungsmitteldämpfe mitzieht, wenn er durch den feinen Kamin entweicht. d) Fällung mit H_2S und Digestion unter Druck. Das H_2S-Gas wird in geschlossenem Rohr durch thermische Hydrolyse von Thioessigsäure[2]) nach folgender Gleichung entwickelt:

$$CH_3COSH + H_2O = CH_3COOH + H_2S.$$

As_2S_3 wird mit den übrigen Sulfiden gefällt und verlangt keine Sonder-

[1]) Mikrochemie **18**, 289 (1935). — [2]) R. Schiff und N. Tarugi, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 3437 (1894). N. Alvárez, Dissertation, La Plata 1912, in Boletín minero soc. nac. min. Chile **31**, 181 (1919). — *) Zeichnung im Original.

behandlung. *Ausführung:* Die saure 0,3 m-Lösung wird mittels Capillarpipette oder -hebers in ein Probierglas mit lang ausgezogenem Boden*) gebracht und soll beim Zuschmelzen des Rohres nicht über $^1/_4$ des Inhalts erfüllen. Man setzt aus einer Capillare Thioessigsäure zu, und zwar etwa 0,005 *ccm* je *mg* erwarteten Metalls, mindestens aber 0,01 *ccm* für ein Rohr von etwa 5 *ccm* Inhalt. Der Rohroberteil wird dann verengt, capillar ausgezogen und in der Stichflamme verschlossen*). Nun setzt man das Rohr in ein Becherglas mit kochendem Wasser. Der Rohrinhalt wird dabei durch häufige Achsendrehung des Rohres im Becherglas gemischt. Hat sich ein dichter, körniger Niederschlag unter der klar gewordenen Flüssigkeit abgesetzt, so wird gekühlt und zentrifugiert. Nach vorsichtigem Öffnen des Rohrs wird die klare Flüssigkeit mit der capillaren Heberpipette (siehe a) entfernt und die Fällung unter wiederholtem Zentrifugieren gewaschen.

Der Mikrofiltrationsapparat**) von H. Jagoda[1]) ist der Mikronutsche von E. Schwinger[2]) in Aussehen und Verwendung sehr ähnlich. Das capillare, oben geschliffene Rohr (etwa 1 *mm* lichte Weite) gleicht dem der Schwingernutsche; das Filterscheibchen wird nur aufgelegt, nicht festgeklemmt. Das Trichterchen ist auf den Oberteil des Rohres aufgeschliffen. Man kann den Apparat in eine zur Saugpumpe führende Tulpe oder in eine Emichsche Filterglocke einsetzen; in letzterer Anordnung dient er zur fraktionierten Krystallisation winziger Substanzmengen. Bildet die Substanz nur einen nicht mehr ablösbaren Fleck, so können Tüpfelreaktionen direkt auf dem Filterscheibchen ausgeführt werden. Dieses Filter kann auch, an Stelle des sonst üblichen Wattepfropfens, an Pipettenenden befestigt werden, um Flüssigkeiten, die feste Teilchen enthalten, geklärt in die Pipette zu saugen (Herstellung im Original).

Beim verbesserten Vortrieb für Quecksilberpuffer-Mikrobüretten von S. J. Folley und E. A. Rowsell[3]) ist der Hohlraum einer kappenförmigen Überwurfmutter B mit einem leicht mit Öl getränkten Wattebausch A ausgestopft. B ist ans Ende einer Hülse festgeschraubt, durch die das Gewinde der Triebschraube C hindurchgeht. In die Hülse ist das Bürettenrohr mit Khotinsky-Kitt eingesetzt (Abb. 31).

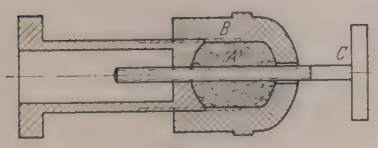


Abb. 31.

K. Schwarz[4]) verbessert seine hahnlose Mikrobürette[5]). Sie wird von P. Haack, Wien IX[6]), in drei Größen (Gesamtinhalt 0,1, 0,2 und 0,5 *ccm*) hergestellt. Verschieden feine, abnehmbare Titrierspitzen sind aufgeschliffen und werden am besten unter destilliertem Wasser

[1]) Mikrochemie **18**, 299 (1935). — [2]) In F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 244 (1930). — [3]) Mikrochemie **18**, 303 (1935). — [4]) Mikrochemie **18**, 309 (1935). — [5]) Mikrochemie **13**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 359 (1934). — [6]) Ges. gesch. — *) Lichtbild im Original. — **) Zeichnungen im Original.

aufbewahrt. Die Teilung der Bürette ist durch einen Glasmantel mit verstellbarer Lupe (0,1 *cmm* ablesbar) geschützt. Das Gestell wird verbessert. [Anleitungen zur Füllung der Bürette im Original*)].

P. Haas.

Physikalische und physikochemische Mikromethoden und -apparate. C. Tiedcke[1]) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Camphermethode: Kolben A (Zeichnung im Original) von der Form eines 250 *ccm*-Walterkolbens trägt einen lose, ohne Schmierung aufgesetzten Schliffstopfen S und wird mit etwa 150 *ccm* konz. Schwefelsäure gefüllt. S trägt eine zentrale Schliffbohrung für das in 0,2 Grade geteilte Thermometer T. In S ist seitlich ein Glasrohr a (lichte Weite 5 *mm*, Länge 100 *mm*) eingeschmolzen, durch das der Rührer R geführt wird. Auf der a entgegengesetzten Seite befindet sich eine Aufhängevorrichtung für das Schmelzpunktrohr. Sie besteht aus einem am Schliffstopfen angeschmolzenen Glasstab b (5 *mm* ∅, 80 *mm* lang) und einem an diesem angeschmolzenen Rohr c (5 *mm* lichte Weite, 30 *mm* lang), das die Führung für das Schmelzpunktröhrchen bildet. Dieses wird von unten her durch c eingeschoben und mittels der Öse, die es statt des Knopfes am Stielende trägt, an einem unten an b eingeschmolzenen, flachen, leicht abwärts geneigten Pt-Häkchen d aufgehängt. R trägt am Oberende einen Ring für eine Schnur, die quer über ein Glasrohr führt und ein Auf- und Abbewegen von R gestattet[2]). *Vorteile:* 1. die Aufhängevorrichtung für das Schmelzpunktröhrchen ist verbessert, 2. Verschmutzung der Schwefelsäure wird vermieden, 3. die Temperatursteigerung bleibt mäßig.

Die mikroskopische Methode zur Messung der Viscosität einer Flüssigkeit von F. Hirata[3]) beruht auf folgendem *Prinzip:* Die zu messende Flüssigkeit wird unter bestimmtem Druck durch eine Capillare fließen gelassen, deren Radius und Länge bekannt sind. Die Fließgeschwindigkeit in der Capillarenachse wird mittels suspendierter fester Teilchen direkt unter dem Mikroskop gemessen und ergibt die absolute Viscosität. Die theoretische Formel wird in gleicher Weise wie beim Poiseuilleschen[4]) Gesetz abgeleitet[5]) und lautet: $\eta = \frac{PR^2}{4lv_0}$. ($\eta$ = Viscosität; P = Druckdifferenz an den beiden Capillarenden; R = Radius der Capillare; l = Länge der Capillare; v_0 = Fließgeschwindigkeit in der Capillarachse. Da P, R, l bekannt sind, läßt sich k bestimmen, wenn v_0 meßbar ist). Die Methode hat u. a. folgende Vorteile: 1. Zur Messung sind nur einige *ccm* der zu untersuchenden Probe erforderlich. 2. Obwohl ihr Meßbereich weit ist, eignet sich die Methode besonders für hochviscose Flüssigkeiten. 3. Eine Messung der Dichte der Probe entfällt. 4. Man

[1]) Mikrochemie **18**, 223 (1935). Siehe K. Rast, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 52 (1923); **76**, 223 (1929). F. Pregl, a. a. O. S. 237. — [2]) Hersteller A. Kroll, C. Stelling Nachf., Hamburg 11. — [3]) Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 507 (1935). — [4]) J. L. M. Poiseuille, Mémoires de l'Inst. **9**, 433 (1846); Pogg. Ann. **58**. 424 (1845). — [5]) Einzelheiten im Original. — *) 1 Lichtbild im Original.

erhält den Normalwert der Viscosität. *Meßapparatur*[1]*:* Die gläserne Meßkammer AB (Abb. 32) besteht aus einer waagerechten, rund 10 *cm* langen Capillare, die beiderseits in Seitenansätze je eines dickwandigen, weiten, etwa 5 *cm* hohen Probierglases A bzw. B eingeschliffen ist. M ist ein Mikroskop mit Okularmikrometer. Auf die Mitte C der Capillare sind zwei Glasplättchen, eines oben und eines unten, mit Balsam aufgekittet. Das ellipsoidische Behälterchen E_1 ist mittels engen Röhrchens mit A verbunden, Behälterchen E_2 ebenso mit B; beide enthalten die gleiche Flüssigkeit wie die Probe. E_2 steht andererseits mit dem Dreiwegehahn D in Verbindung, dessen zweiter Weg zur Außenluft, dessen dritter Weg zur feststehenden Waschflasche P führt, die, ebenso wie das mit Schlauch

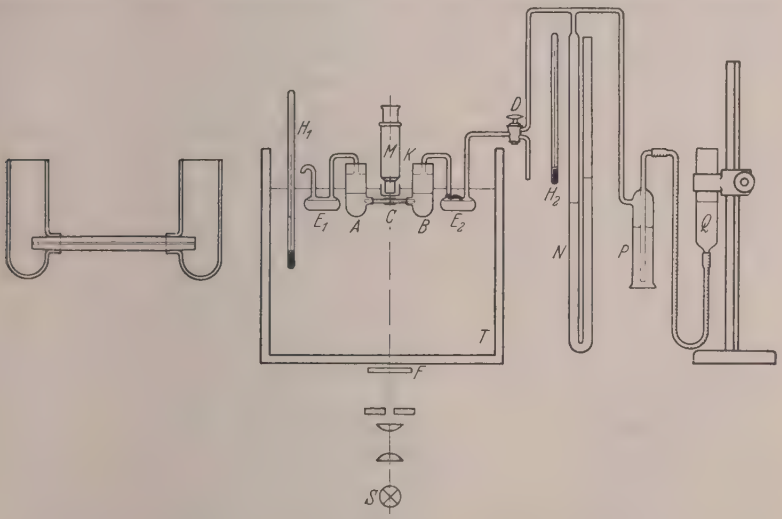


Abb. 32.

daran geschlossene und mit Mikroschraube senkrecht verstellbare Niveaurohr Q, als Wasserbehälter und Druckregler dient. Von der Glasleitung D-P zweigt ein Wassermanometer N ab[2]). Die Apparatur von E_1 bis etwa D kann, wenn nötig, in einen Glasthermostaten T tauchen. In diesem Fall ist das Objektiv von M mit einer Glaskappe K mit plangeschliffenem Boden bedeckt, die in das Wasser von T taucht. H_1 = Thermostat-Thermometer, H_2 = Thermometer bei N. Das Grünfilter F, eine Blende, ein Kondensor und eine Leitz-Beleuchtungslampe liegen unterhalb von T, und zwar in der optischen Achse von M.

Ausführung: AB wird mit der Probeflüssigkeit, in der die Objektteilchen gleichmäßig dispergiert sind, gefüllt und mit der Apparatur verbunden. Das Okularmikrometer wird rechtwinklig zur Capillaren-

[1]) 2 Skizzen im Original. — [2]) N, P, Q können auch mit Quecksilber gefüllt sein.

längsrichtung gestellt, die Achse des Rohres wird auf der Mikrometerskala bestimmt. Nun wird das Okular bei eingestelltem Mikroskop genau um 90° gedreht und die Mikrometerskala in die ermittelte Rohrachse gebracht. Man bestimmt die Lage zuerst des oberen, dann des unteren Randes der Rohr-Innenwand mittels der Mikrometerschraube. Dann stellt man das Mikroskop auf den Punkt ein, der gerade in der Mitte zwischen den beiden Ablesungen liegt, demnach auf die Capillarenachse. Jetzt öffnet man D und läßt die Flüssigkeit durch die Capillare fließen. Tritt ein geeignetes Teilchen auf, so wird mittels einer Stoppuhr die Zeit gemessen, in der das Teilchen die Strecke zwischen zwei Fixpunkten der Mikrometerskala zurückgelegt hat. Dann liest man H_1, H_2, N ab. Die Messung ist mehrmals bei demselben Druck zu wiederholen, bis man den Höchstwert für die Teilchengeschwindigkeit erreicht hat. Dann wird der Druck geändert und die Messung wiederholt. Man muß auch bei verkehrter Stromrichtung messen, um den durch die geringe Höhendifferenz von A und B bedingten Druck zu bestimmen. (Einzelheiten und Theorie im Original.) Denn der Druck, der die Flüssigkeit zum Fließen bringt, setzt sich zusammen 1. aus dem am Manometer abgelesenen Druck und 2. aus der erwähnten Höhendifferenz.

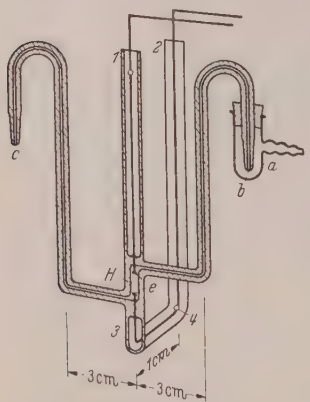


Abb. 33.

Als *Probeflüssigkeiten* wurden Glycerin und acetonische Celluloseacetatlösung verwendet. Als *Objektteilchen* dienten: 1. Kohlenteilchen (Durchmesser 0,1—0,01 *mm*). Sie wurden wie folgt erzeugt: Benzol wird verbrannt, der erhaltene Ruß gewaschen, mit CS_2 entfettet und auf etwa 100° C erhitzt. 2. Carborundumteilchen (0,02—0,002 *mm* ⌀). Schleifpulver des Handels wird in Wasser suspendiert und die Mittelschicht der Suspension entnommen. Diese Partikel werden zuerst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen, abzentrifugiert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit reinem Wasser unter jedesmaligem Abzentrifugieren gewaschen.

Die Messung in diesem neuen Apparat stimmt mit derjenigen im gewöhnlichen Capillarviscosimeter ausgezeichnet überein. (Zahlreiche Tabellen und Diagramme im Original.)

A. Fink und Ph. Gross[1]) benutzen eine Mikrozelle zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in schwerem Wasser; die Anordnung ist aber auch für andere Leitfähigkeitsmessungen in kleinem Volumen verwendbar. Der elektrische Teil der Meßapparatur ist bereits von W. Fink und Ph. Gross[2]) beschrieben worden, weshalb hier nur

[1]) Mikrochemie **18**, 169 (1935). — [2]) Monatsh. f. Chem. **63**, 271 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 39 (1935).

darauf verwiesen wird (Schaltbild siehe dort!). Es wurden zwei einander ähnliche Leitfähigkeitszellen verwendet: I. mit 0,80 *ccm* Inhalt, II. mit 0,45 *ccm* Inhalt, beide aus Jenaer Normalglas. Sie werden vor Gebrauch gründlich gewässert. Zelle II (Abb. 33, S. 190) besteht im wesentlichen aus einem cylindrischen Hohlkörper H (4 *mm* ∅, 15 *mm* Länge). An beiden Enden schließen sich rechtwinklig angesetzte Capillaren von 0,8 *mm* lichter Weite an, die parallel dem Zellkörper aufwärts führen und an ihren umgebogenen Enden (b, c) verjüngt sind. In den Zellkörper sind zwei mattierte Pt-Elektroden e (3 *mm* ∅) mit 1 *cm* Scheibenabstand eingeschmolzen, deren Drähte (1 *mm* ∅) durch Glasüberzug bis zur Höhe der Capillaren geschützt sind. An die Pt-Drähte der Elektroden sind (bei 1 und 4) gleich starke Cu-Drähte angelötet. Über die Capillaren sind Gummistopfen geschoben, auf die entweder Glaskappen[1]) oder kleine Absaug-Eprouvetten a gesteckt werden können. Die Gefäße a, die, nebst Capillarpipetten, zur Bereitung der Lösungen dienen, tragen Schliffe; setzt man in diese, nach Abnahme von der Zelle, Schliffstopfen ein, so kann man die Gefäße a als Wägegläschen benutzen. Die Zelle ist während der Messung durch einen Hartgummigriff, der beide Capillaren umschließt, in einem Thermostaten befestigt. *Bestimmung* (z. B. der Leitfähigkeit eines Lösungsmittels, 1. allein, 2. nach einem bestimmten Zusatz): Zuerst wird das Lösungsmittel zur Wägung in eine gewogene Eprouvette a gebracht, die an die Zelle angeschlossen wird, so daß b bis auf den Boden von a reicht. Durch Neigen, nötigenfalls durch Einblasen oder Ansaugen, wird die Lösung frei von Luftblasen in H gehebert. Nach der Messung der Leitfähigkeit wird das Lösungsmittel durch Saugen oder Blasen in a zurückgebracht, das nach Zugabe des aufzulösenden Stoffes gewogen wird. Nach völliger Auflösung kann man die Flüssigkeit durch mehrmaliges Einsaugen in H und Wiederausblasen mischen; nun hebert man die Lösung in H und mißt ihre Leitfähigkeit. Zur *Eichung* der Zellen werden Lösungen von Kaliumchlorid Kahlbaum „z. Anal. m. Garantieschein"[2]) in Leitfähigkeitswasser benutzt. Aus den Eichwerten für beide Zellen ersieht man, wie sich die Leitfähigkeitskapazität der Zellen mit dem Widerstand der eingefüllten Lösung ändert (Tabelle im Original). *Fehlerquellen* bei sehr verdünnten Lösungen: 1. Konzentrationsabnahmen durch Adsorption, 2. scheinbare Konzentrationserhöhung durch Aufnahme von Verunreinigungen aus dem Glas. Fehler 1 wird dadurch ausgeschaltet, daß man Lösungsmittel und Lösung nacheinander einfüllt, ohne die Zelle zwischendurch zu reinigen und zu trocknen. Fehler 2 kann an Proben desselben oder eines ähnlichen (in größerer Menge vorhandenen) Stoffes empirisch bestimmt werden. 1 und 2 betragen zusammen weniger als $\pm 0{,}2\%$. Die Reproduzierbarkeit beträgt bei 0,1 n- und 0,01 n-Lösung etwa $0{,}3\%$. Es wurden Messungen an HCl und $HClO_4$ in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser ausgeführt.

P. Haas.

---

[1]) Sie dienen als Verschluß bei der Messung. — [2]) Zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkrystallisiert und bei Dunkelrotglut getrocknet.

Mikrogasanalyse. W. F. Bruce[1]) analysiert kleine Gasmengen aus Bakterienkulturmedien in einer leicht modifizierten Preglschen C-H-Apparatur. Diese Methode läßt sich auch auf C- oder H-haltige Gase anwenden, die durch die gewöhnlichen Absorptionsmittel der Gasanalyse schwer absorbiert werden, wie z. B. CH_4 und andere Kohlenwasserstoffe (z. B. im Naturgas). Die Pregl-C-H-Apparatur wird einerseits der Gewichts-, andererseits der Gasanalyse angepaßt: Das am Blasenzähler befestigte U-Rohr wird ganz mit $CaCl_2$ gefüllt und der Blasenzähler an den Druckregler (oder Vorerhitzer) mittels eines geraden Natronkalkröhrchens angeschlossen, das nahe dem Eintrittsröhrchen einen Seitenansatz trägt (Zeichnung im Original). Dieser ist bei einer gravimetrischen Mikroanalyse mit Gummistopfen samt Glasstäbchen verschlossen. Soll eine Gasanalyse ausgeführt werden, so wird eine Gasbürette mit abgemessener Probe + Sauerstoffüberschuß an den erwähnten Seitenansatz mittels einer Capillare, Glas an Glas, angeschlossen. Die Apparatur wird mit der Mariotteschen Flasche auf Dichtigkeit geprüft; dann folgt eine Luftdurchspülung, bis sich kein merklicher Blindwert mehr ergibt. Bevor die Mischung von Probe + O_2 in das Verbrennungsrohr eingeführt wird, läßt man den Vorerhitzer auf Zimmertemperatur erkalten und sperrt die Luftzufuhr aus dem Druckregler. Bis hierher verfährt man wie bei der Mikro-C-H-Bestimmung. Die Gasprobe ist bei demselben Druck einzuführen, bei dem die Luft eingelassen worden ist[2]). Ist das Tempo in *ccm*/min bekannt, so läßt sich diese Druckgleichheit wie folgt erzielen: Man stellt in der Gasbürette Atmosphärendruck her, indem man die Niveaubirne abklemmt, das Wasser aus dieser ausleert und die Birne so hoch hängt, daß ihr Unterende etwa 9 *cm* oberhalb des Bürettenoberendes zu liegen kommt. Ein Tropftrichter mit etwas mehr Wasser, als dem einzuführenden Gasvolumen entspricht, wird oberhalb der Birne angebracht. Jetzt öffnet man den Bürettenhahn und die Klemme unter der Birne und läßt Wasser in die Birne tropfen, so daß das Gas in das Natronkalkrohr gedrängt wird; die Geschwindigkeit wird von dem feststehenden Tempo der C-H-Apparatur bestimmt. Nach völliger Austreibung des Gases schließt man den Bürettenhahn und geht weiter so vor, wie nach vollzogener Verbrennung bei der üblichen C-H-Bestimmung.

Diese Methode wurde an Äthylen des Handels, das vorher nach der üblichen Oleumabsorptionsmethode analysiert worden war, kontrolliert. Der Fehler beträgt weniger als 0,9%. — Über die pflanzenphysiologische Anwendung des Verfahrens wird in dem Abschnitt „Pflanzenchemie" berichtet. P. Haas.

Verbesserte Methoden zur Ermittlung des Gasschwefels teilen O. Roelen und W. Feißt[3]) mit. Sie bringen nach einer ausführlichen Kritik bisheriger Methoden folgende Verfahren in Vorschlag: I. Verbesserung der Methode nach F. Heinrich und F. Petzold[4]). Die neue Methode

[1]) Mikrochemie **18**, 261 (1935); Journ. of Biol. Chem. **107**, 119 (1934). — [2]) Siehe F. Pregl, a. a. O. S. 59. — [3]) Brennstoffchemie **15**, 187 (1934). — [4]) Diese Ztschrft. **76**, 120 (1929).

oxydiert die Schwefelverbindungen mittels einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung in einem besonders konstruierten Rührgefäß mit Turbinenrührer; dieser läuft durch einen Kleinmotor mit etwa 4000/min Umdrehungen: die Waschflüssigkeit befindet sich in einem Reaktionsgefäß, dessen Wände mit Einbeulungen versehen sind, um ein allzustarkes Mitkreisen der Flüssigkeit und damit ihr Ablösen vom Rührer zu verhindern. Die Eintrittsstelle des Gases befindet sich unmittelbar unter dem Rührer, wo das Gas so angesaugt wird, daß die ganze Anordnung gleichzeitig als Gaspumpe wirkt. Im oberen Teil des Rührgefäßes ist eine glatte, runde Scheibe auf der Rührerachse befestigt, die mit ihrer schnellen Umdrehung den aufsteigenden Schaum vernichtet. Der Rührer besteht aus Chromnickelstahl, um eine katalytische Wirkung, die die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes hindern könnte, auszuschließen. Das Ganze wird, um die beim Rühren entstehende Wärme wegzunehmen, in ein am besten mit Eiswasser beschicktes Mantelgefäß eingesetzt. Da häufig in solchen Gasen auftretendes Eisencarbonyl an die Lösung Eisen abgibt, das dann das Wasserstoffsuperoxyd vorzeitig katalytisch zersetzt, darf man entweder das Rühren nicht über eine bestimmte Zeit hinaus ausdehnen oder man muß fortlaufend frische Wasserstoffsuperoxydlösung zufließen lassen. Die Verfasser wendeten als Gefäßfüllung ein Gemisch aus 200 *ccm* 0,5 n-Natronlauge und 100 *ccm* 5%iger Wasserstoffsuperoxydlösung an; sie konnten dabei mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100—150 *l* Gas je Stde. bis zu 200 *l* sicher auswaschen. Das Gas wurde mittels einer Gasuhr gemessen. Der in der alkalischen Lösung als Sulfat vorliegende Schwefel wurde wie üblich mit Bariumchlorid gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Thiophen läßt sich allerdings nach dieser Methode nicht erfassen. — II. Verbesserung des Verbrennungsverfahrens. Der von den Verfassern für diese Methode konstruierte Apparat besteht aus einem Verbrennungsrohr von etwa 30 *cm* Länge und etwa 6 *cm* $\varnothing$, das an einem Ende seitlich ein Einströmungsrohr für die Luft hat. In der Achsenrichtung besitzt es einen Stutzen zur Aufnahme eines Stopfens, dessen Bohrung eine Quarzglasdüse mit einer Öffnung von etwa 0,9 *mm* lichtem Durchmesser trägt. Durch diese Düse kann der Gasstrom mit einem Druck von 200 *mm* Wassersäule in der Achsenrichtung des Verbrennungsrohres eintreten und angezündet mit einer langgestreckten, schmalen, 10—20 *cm* langen Flamme brennen. Das Verbrennungsrohr ist von der Flammenseite an schwach geneigt und endigt am anderen Ende in eine wassergekühlte Glasschlange, deren unteres Ende aus dem Kühler in eine Schottsche Frittenwaschflasche (Nr. 101a G 1—6 *cm* Durchmesser, 20 *cm* hoch) führt, die mit einer gleichen Waschflasche verbunden ist. Hinter der zweiten Waschflasche ist das ganze System an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, durch die man mittels eines Quetschhahnes den Gasstrom saugend reguliert. Die Absorption des gebildeten Schwefeldioxyds findet bereits in der ersten Waschflasche vollständig statt: die zweite dient nur zur Sicherheit und beim Verbrennen sehr wasserstoffreicher Gase dazu, die dann infolge des zufließenden Kondenswassers aus der ersten Flasche überschäumende Flüssigkeit

aufzunehmen. Die zur Verbrennung dienende zuströmende Luft ist zur Abhaltung etwaiger störender Verunreinigungen (z. B. SO_2) vorher entsprechend zu reinigen, indem man sie durch Alkalilauge, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung, mittels Aktivkohle oder auf ähnliche Weise reinigt. Man kann statt mit Luft auch mit Sauerstoff verbrennen. Man wird es tun, wenn man stark mit Benzol beladene Gase hat, die zur Rußbildung neigen. Doch kann man auch mit Luft arbeiten, wenn man das Gas vor der Düse schon in geeigneter Weise mit Luft mischt, so daß eine Bunsenflamme entsteht. Als Absorptionsflüssigkeit hat sich neben Wasserstoffsuperoxyd in neutraler oder alkalischer Lösung eine verdünnte Natriumcarbonatlösung bestens bewährt. Das zunächst gebildete Natriumsulfit oxydiert sich mit dem überschüssigen Luftsauerstoff sofort zu Sulfat, wenn die Konzentration des Natriumcarbonats nicht zu hoch war. Die Lösung wird dann wie üblich mit Bariumchlorid gefällt und so der Schwefelgehalt ermittelt. Je höher der Schwefelgehalt eines Gases ist, desto weniger braucht verbrannt zu werden; man soll jedenfalls nicht mehr als 200 *mg* Bariumsulfat zur Wägung bringen. Das ganze Gerät nimmt nur einen Raum von 40 *cm* Höhe und 40 *cm* Breite ein, so daß es bequem tragbar ist (zu beziehen von der Glasbläserei W. Feddeler, Essen, Wächtlerstraße). *Verfahren:* Man bringt in die erste Waschflasche 100 *ccm*, in die zweite 50 *ccm* Waschflüssigkeit, und zwar entweder 5%ige Wasserstoffsuperoxydlösung (100 *ccm* Wasser + 20 *ccm* Perhydrol) oder 1%ige Natriumcarbonatlösung. Nun legt man zunächst etwas Vakuum an die letzte Waschflasche und saugt damit Luft durch das ganze System, nimmt die Quarzglasdüse aus ihrem Stutzen heraus und entzündet das ausströmende Gas zu einer kleinen Flamme außerhalb des Verbrennungsrohres, setzt dann die Düse mittels ihres Stopfens in das Verbrennungsrohr ein und liest den Anfangsstand der Gasuhr ab, stellt dann mit Hilfe des Quetschhahns, der zwischen Gasuhr und Düse angebracht ist, auf 100—200 *l*/Stde. ein und reguliert nun mit dem zweiten Quetschhahn an der Saugleitung der Wasserstrahlpumpe das Vakuum so, daß die Flamme gerade noch ganz ruhig und gleichmäßig brennt. Ist die Bestimmung beendet, so nimmt man zuerst den Brenner heraus und stellt dann den Gasstrom nach Wiederablesen des Standes der Gasuhr ab, verschließt den Brennerstutzen mit einem bereitgehaltenen passenden Stopfen und saugt bis zum Erkalten des Verbrennungsrohres weiterhin gereinigte Luft durch. Dann spritzt man aus einer Spritzflasche mit langem Ansatzrohr mit seitlich gebogener Spitze von der Brennerrohröffnung aus das Innere des Verbrennungsrohres mit Wasser aus, wobei das durch den Kühler in die erste Waschflasche ablaufende Spülwasser auch die Kühlschlange reinigt, dampft dann, wenn man Sodalösung angewendet hat, die vereinigten Waschflascheninhalte und Spülwässer auf etwa 100 *ccm* ein, filtriert etwaige Verunreinigungen (Eisenhydroxyd) ab, säuert mit Salzsäure an und fällt wie üblich mit Bariumchlorid. Ist Wasserstoffsuperoxyd verwendet worden, so wird vor dem Eindampfen mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und weiter wie oben verfahren. Vergleichende Bestimmungen nach anderen Methoden, der

Rührmethode I und der Methode H. Drehschmidt[1]) ergaben befriedigende Übereinstimmung. Man beachte, daß der Gehalt von Gasen an organisch gebundenem Schwefel leicht Veränderungen unterliegt, welche die Untersuchungsergebnisse beeinflussen können. So kann z. B. Neubildung eintreten, wenn Gase, die gleichzeitig Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff enthalten, mit Eisensulfiden (Gasreinigungsmassen, geschwefelten Rohrwänden) in Berührung kommen, und zwar merklich schon bei Raumtemperatur, am schnellsten bei etwa 100° C, also beim Herausnehmen aus heißen Apparaten. Man muß daher Entnahmerohre aus inertem Material (Glas, Aluminium) verwenden, darf also keine Eisenrohre nehmen. Ebenso wirken Metallsulfide, Huminstoffe, Alkalien schon bei normaler Temperatur vermindernd auf den Gehalt eines Gases an organischen Schwefelverbindungen ein, indem Umwandlung in Schwefelwasserstoff beim längeren Stehen in nassen Gasbehältern eintritt, wobei das Sperrwasser den Schwefel aufnimmt. Umgekehrt nehmen schwefelarme Gase leicht Schwefel aus Gasbehältern und Leitungsrohrwandungen auf. Man hat daher bei Vergleichsanalysen die Gasproben stets an der gleichen Stelle und unter gleichen Bedingungen zu entnehmen.

K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse. C. van Zijp[2]) prüft das Ammoniummolybdat auf seine Verwendbarkeit als mikrochemisches Reagens auf verschiedene Metall-Kationen: Er bringt eine ziemlich große Menge fein geriebenen Ammoniummolybdats in die Mitte des Probetropfens auf dem Objektträger, mischt und läßt stehen, ohne zu kratzen. Wenn die Reaktion empfindlich ist (z. B. bei Hg), unterbleibt das Mischen. $AgNO_3$ erzeugt einen käsigen Niederschlag, aus dem rasch spitze, anisotrope Rhomben und Oktaeder entstehen.

Aluminium: Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich, hat aber vor anderen Mikrokrystallfällungen des Aluminiums den Vorteil, daß das Reaktionsprodukt leicht auskrystallisiert, und zwar auch in Gegenwart von Mn-Salzen und von Ca-Salzen. Die letzteren dürfen dabei in ziemlich großer Menge vorliegen. Man beobachtet Rhomben und sporadisch kurze Parallelogramme, wobei beide fast rechtwinklig sind. Sie sind oft verbildet, überwachsen oder zu Rosetten vereinigt und zeigen niedere Interferenzfarben der 1. Ordnung. Daneben können gut ausgebildete, gerade auslöschende Quadrate und Rechtecke entstehen. Da die Reaktion nicht spezifisch für Aluminium ist, hat eine Fällung der anderen Kationen der Ammoniumsulfid-Gruppe mittels K_4FeCy_6 vorauszugehen. Ein geringer K_4FeCy_6-Überschuß im Filtrat stört nicht. Läßt man

[1]) Chem. Ztg. **11**, 1382 (1887); vergl. diese Ztschrft. **29**, 625 (1890). — [2]) Pharm. Weekbl. **72**, 414 (1935).

Natriummolybdat auf Aluminiumsulfat einwirken, so entsteht ein körniger Niederschlag. Auf Zusatz von NH_4Cl, KCl, RbCl oder CsCl treten die oben beschriebenen Krystalle auf.

MangaII reagiert auch neben Zn und Al mit Ammoniummolybdat in langsamer, aber spezifischer Weise. Beim Verdampfen entstehen am Tropfenrand braunorange gefärbte, prismatische Platten, die in einer Pyramide (Scheitelwinkel 104°) oder schief enden (spitzer Winkel 54°). Daneben können Schwalbenschwanzzwillinge vorkommen. Die Krystalle haben oft Wachstumsstreifen in der Längsrichtung und sind im polarisierten Licht stark dichroitisch: 1. Braunorange, wenn ihre Längsrichtung der Drehebene des Polarisators parallel läuft, 2. farblos bis gelbstichig, mit lachsroter Zwischenfarbe bei 45°. Zwischen gekreuzten Nicols tritt gerade Auslöschung und starke Anisotropie auf (n_γ in der Längsrichtung). Na-Molybdat erzeugt in $MnSO_4$-Lösung einen weißen, käsigen Niederschlag, aus dem langsam sehr kurze Nädelchen entstehen.

Bei FeIII[1]), Zn, Ni, Co, Cr, Cu, Hg treten dieselben Formen auf wie bei Al. Hier sei nur die sehr empfindliche Hg-Fällung beschrieben: Bringt man ein $HgCl_2$-Kryställchen in eine Ammoniummolybdatlösung, so entstehen direkt Quadrate und rechteckige Prismen, oft in Gruppen.

Thallium: Bringt man ein Kryställchen Thalliumnitrat in eine Ammoniummolybdatlösung, so wird es von einer dicken Masse eines körnigen Niederschlags umgeben; an dessen Oberfläche erscheinen langsam Nadeln, die sich oft radial vereinigen. Sehr empfindliche Reaktion. UO_2-, Pb-, Cd-, Bi-Salze, $FeSO_4$, Ca-, Mg- und Li-Salze, Sr- und Ba-Acetat geben keine brauchbaren oder keine Resultate.

Mit Ceronitrat entstehen Tropfen, aus denen spontan gelb oder orange gefärbte Parallelogramme, Rhomben und lange Nadeln sich bilden (nicht sehr empfindlich). Spitzer Winkel 55°; schiefe Auslöschung; eine der Drehungsrichtungen teilt den Winkel in einen von 40° und einen von 15°. Der nur bei dickeren Krystallen sichtbare Dichroismus (gelb/orange) ist gering. Erfassungsgrenzen sind nirgends angegeben.

Einige Schwermetalle geben mit MnO_4'-Ion Salze, in denen das Metall mit Ammoniak oder Pyridin als komplexes Kation auftritt[2]). N. S. Poluektoff und W. A. Nasarenko[3]) suchen diese Eigenschaften zu mikrochemischen Krystallfällungen zu verwerten.

1. Reaktionen mit NH_4OH und $KMnO_4$: 1 Tropfen der Probelösung wird auf einen Objektträger zur Trockne gedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit einem Gemisch von 1 Tropfen $KMnO_4$-Lösung und 1 Tropfen konz. Ammoniak verrührt. An der Berührungsstelle des Trockenrückstandes mit dem Reagens scheiden sich kennzeichnende Krystalle aus. — Nickel: Schwarzviolette, wenig beständige Würfelchen und Rechtecke*). *Erfassungsgrenze* etwa 0,2 γ Ni. — Zink:

[1]) Nicht speziell beschrieben. — [2]) T. Klobb, Compt. rend. **103**, 384 (1886); **118**, 1271 (1894); Bull. soc. chim. de Paris [3] **11**, 604 (1894). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 424 (1934). — *) Krystallskizze im Original.

Schwarze Tetraeder und dreistrahlige Verwachsungsformen dieser Krystallform*). Bisweilen findet man auch Würfelchen. *Erfassungsgrenze* etwa 0,15 γ Zn. — Cadmium: Wie Zn, aber weniger empfindlich.

2. Reaktionen mit Pyridin und $KMnO_4$: Die Mischung von 1 Probetropfen und 1 Tropfen $KMnO_4$-Lösung wird 3—5 min mit Pyridindämpfen geräuchert. — Kupfer: Hellviolette, längliche, sechseckige Plättchen, teilweise zu Sternchen oder anderen Aggregaten angeordnet*). *Erfassungsgrenze* etwa 0,1 γ Cu. — Silber: Dunkelviolette, verschieden große Nadeln, teilweise gehäuft*). *Erfassungsgrenze* etwa 0,1 γ Ag. — Nickel und Cadmium: Wenig empfindlich, besonders bei Nickel. Dieses bildet zahlreiche, gleich kleine, violette Kügelchen, Cd liefert Aggregate schiefwinkliger, violetter Plättchen*). *Erfassungsgrenze* etwa 5 γ Cd.

3. Außerdem fanden die Verfasser, daß Ag-Salze einen mikrochemisch brauchbaren Krystallkomplex mit Urotropin und Permanganat ergeben: 1 Tropfen $AgNO_3$-Lösung wird mit 1 Tropfen $KMnO_4$-Lösung vermischt und mit einem Kryställchen Urotropin versetzt. Es entstehen unregelmäßige Kreuzchen und sechseckige Sternchen von violetter Färbung. Bei langsamer Krystallisation und kleinen Ag-Mengen fallen äußerst kennzeichnende schmetterlingsartige Aggregate rhombischer Krystalle aus. *Erfassungsgrenze* 0,5 γ Ag.

C. Frangopol[1]) weist Metall-Ionen mittels Pikrinsäure mikrochemisch nach, indem er 1 Tropfen 1%iger Pikrinsäurelösung auf einen Objektträger bringt und einige feste Teilchen der wasserlöslichen Probe zusetzt. Es bilden sich kennzeichnende Krystalle des betreffenden Pikrats. Bei hygroskopischen Salzen bringt man auf den Objektträger 1 Tropfen destilliertes Wasser, erzeugt darin eine gesättigte Lösung der Probe und setzt 1 Reagenstropfen (siehe oben) zu. Die so erhaltenen Krystallformen der Pikrate von NH_4, Al, Ag, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn und Pb werden beschrieben und abgebildet (Vergr. mindestens 100fach linear).

Der mikrochemische Nachweis einiger Kationen nach O. G. Scheinzis[2]) erfolgt durch kennzeichnende Krystallfällungen mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin). Das Reagens wird als 2%ige Lösung seines Na-Salzes verwendet. — Kalium[3]): Gelbe oder dunkelorange Rhomben und Quadrate**) des rhombischen Systems, 100—150 μ, also bedeutend größer als die wichtigsten unter den anderen zum K-Nachweis verwendeten Mikrokrystallen. (Diese Eigenschaft kehrt, wenn man die Fällungsarten jedes einzelnen Kations miteinander vergleicht, bei den Krystallfällungen aller unten angeführten Kationen wieder, ausgenommen sind Pb und Hg".) *Erfassungsgrenze* 0,3—0,5 γ

[1]) Bulet. chim. pură apl. Soc. rom. Ştiinţe **37**, 259 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II. 2250 (1935). — [2]) Betriebslaboratoriun (russ.) **4**, 1047 (1935). — [3]) Siehe Ausführung als Tüpfelreaktion: N. S. Poluektoff, Mikrochemie **14**, 265 (1934) und Kali (russ.) **2**, Nr. 10, 44 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 282 (1935). — *) Krystallskizze im Original. — **) Zeichnung im Original.

[0,001 *ccm*[1])], nur unwesentlich unempfindlicher als die Fällung als K_2PtCl_6. Bildungsgeschwindigkeit, Form und Größe der Krystalle hängen bei dieser Fällung und allen unten beschriebenen von der Konzentration der Lösung ab. (Siehe die Tabellen im Original, in denen überdies bekannte Krystallfällungen des betreffenden Kations vergleichend gegenübergestellt sind). K läßt sich derart neben Na, Li, Mg, Ba, Sr, Ca nachweisen. NH_4 ist unbedingt zu entfernen, da es die gleiche Krystallform gibt wie K. Andere Kationen, die kennzeichnende Krystallformen ergeben, siehe unten. Al, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Bi, V, Ti, Th, $Hg_2^{\cdot\cdot}$ bilden amorphe Niederschläge. Die übrigen Kationen stören nicht. — Caesium: Zuerst entsteht eine feine, gelbe pulverige Fällung, aus der sich Krystalle des rhombischen Systems bilden: Dunkelorangefarbige Rechtecke, Rhomben, Quadrate. Sie unterscheiden sich von den analogen Krystallen des Kaliums dadurch, daß sie gewöhnlich schwarze Punkte oder Streifen und, an den Ecken, schwarze Dreiecke aufweisen*). Größe 40—70 μ. Mit einer *Erfassungsgrenze* von 0,05 γ ist diese Fällung die empfindlichste bisher bekannte Cs-Fällung. — Rubidium: Anfangs bildet sich ein feines Pulver, aus dem sich langsam kleine, gelbe Rhomben, Quadrate und Rechtecke mit schwarzen Rändern oder Punkten bilden*) (rhombisch). Die Reaktion ist die bisher empfindlichste Rb-Krystallfällung. (*Erfassungsgrenze* 0,05—0,1 γ); Größe 50—75 μ. — Thallium: Es bilden sich gelborange Quadrate, Rechtecke, seltener Rhomben, manchmal mit abgerundeten Ecken, häufig mit dunklen, oft schief über den Krystall laufenden Doppelstreifen und dunklen Dreiecken: diese liegen meist an den Schmalseiten und kehren die Spitzen einander zu*) (rhombisch). *Erfassungsgrenze* 0,05—0,1 γ: Größe 30—40 μ. — Nachweis von Tl und K nebeneinander: Zuerst fallen die charakteristischen Krystalle der Tl-Verbindung aus, dann die größeren K-Dipikrylaminkrystalle. — K-Nachweis neben Rb und Tl: Zuerst scheidet sich ein feines Pulver ab (Rb)[2]), dann erscheinen die Rb- und Tl-Verbindung. Wesentlich später fällt die K-Verbindung aus. — Cs stört den Nachweis aller angeführten Ionen. — Beryllium: Zuerst zeigt sich ein sehr feines Pulver, aus dem sich sehr rasch gelbe Krystallaggregate (in Form gezähnter und gekerbter, in der Mitte breiterer Stäbchen) bilden, die fast immer zu Kreuzchen oder sechsstrahligen Sternen vereinigt sind*). Größe 40—50 μ; *Erfassungsgrenze* 0,01 γ; der Nachweis ist demnach empfindlicher als die Fällung als $K_2C_2O_4 . BeC_2O_4$. — Zirkonium: Gelbe, rhombische Spieße mit schartigen Rändern und einem kleinen Querkrystall in der Mitte, häufig zu scherenförmigen Zwillingen verwachsen*). Sie bilden dank ihrer Größe (100—120 μ) und *Erfassungsgrenze* (0,02 γ) die weitaus beste Krystallfällung des Zirkons. — Blei: Die anfangs entstehenden Punkte wachsen rasch zu kennzeichnenden, braunroten, länglichen Oktaedern*) von mindestens 3—5 μ heran. In sehr verdünnten Lösungen verwachsen sie zu Rosetten. *Erfassungsgrenze* 0,2—0,5 γ Pb.

[1]) Bei Scheinzis sind alle Erfassungsgrenzen auf diese Mikrotropfengröße bezogen. — [2]) Kennzeichnend für den Rb-Nachweis neben Tl. — *) Zeichnung im Original.

— QuecksilberII: Die anfängliche Trübung verwandelt sich in ein Pulver, aus dem rasch Oktaeder wachsen. Die eine Pyramide des Oktaeders ist sehr häufig stark verlängert, so daß Keulenformen entstehen; sie sind fast immer zu unregelmäßigen Rosetten vereinigt. Größe 15—25 μ; *Erfassungsgrenze* 0,2—0,5 γ. — Diese Fällungsformen von Pb und HgII sind aber weniger charakteristisch als die bisher bekannten Krystallnachweise dieser Kationen.

Unabhängig von O. G. Scheinzis finden C. J. van Nieuwenburg und T. van der Hoek[1]), daß eine sodaalkalische Lösung von p-Dipikrylamin nicht nur das beste Reagens auf Kalium im Gang der systematischen Tüpfelanalyse ist, sondern daß sie sich auch sehr gut zu Krystallfällungen eignet. Da die Ergebnisse von van Nieuwenburg und van der Hoek von Angaben Scheinzis' zum Teil abweichen, werden sie dessen Angaben gegenübergestellt: K-Dipikrylamin*) krystallisiert sehr leicht in großen Rhomben oder Sechsecken (10—100 μ), tief gelb und stark lichtbrechend. Aus konzentrierten Lösungen werden mehr dendritische, kreuzförmige Krystalle gebildet, die sich aber auf dem Objektträger leicht umkrystallisieren lassen. Kratzen beschleunigt die Abscheidung von isolierten, wohlgeformten Krystallen aus übersättigten Lösungen. *Erfassungsgrenze* etwa 0,01 γ. Um bei sehr kleinen K-Mengen (0,01—0,05 γ) eine Täuschung durch Kalium aus dem Objektträgerglas zu umgehen, empfiehlt es sich, die Reaktion auf einem Cellophanblatt auszuführen. — NH_4-, Rb- und Cs-Salze stören durch ähnliche Reaktion, Na, Li sowie freies Dipikrylamin dagegen nicht. Alkalische Erden usw. sind vorher durch Fällung mit Na_2CO_3-Lösung zu entfernen. — Obwohl die Krystalle der Rubidiumverbindung in der Regel kleiner und mehr prismatisch sind, ist eine scharfe Unterscheidung neben K nicht möglich. *Erfassungsgrenze* etwa 0,01 γ. — Caesium bildet 1. eine Krystallform ganz wie Rb und 2. lange, feine Nadeln in Büscheln, Garben und sternförmigen Aggregaten*) (stark doppelbrechend und schief auslöschend). *Erfassungsgrenze* etwa 0,01 γ. Wird die Reaktion in einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Glycerin ausgeführt, so sinkt wohl die Empfindlichkeit stark, aber es tritt nur Typus 2 auf. Glycerin beeinflußt den Krystallhabitus von K und Rb nicht. — So läßt sich Cs neben Rb, K und anderen Elementen nachweisen. 1 Tröpfchen, das die Alkalimetallsalze enthält, wird auf einem Objektträger zur Trockne gedampft, mit einer Mindestmenge von Wasser aufgenommen und mit Glycerin und Reagens versetzt. Cs: Nadeln; Rb und K: Prismen, Rhomben und Secksecke. *Grenzverhältnisse:* 20 γ Cs:200 γ (K oder Rb); 10 γ (K oder Rb):100 γ Cs*).

H. Fritz[2]) erörtert einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse[3]). Er faßt unter „Elektrotüpfelanalyse" alle chemisch-analytischen Methoden zusammen, die auf der elektro-

[1]) Mikrochemie **18**, 175 (1935). Siehe auch N. S. Poluektoff, a. a. O. [2]) Mikrochemie **19**, 6 (1935). — [3]) H. Fritz, diese Ztschrft. **78**, 418 (1929). Weiteres Schrifttum bei R. Jirkovský, Mikrochemie **15**, 331 (1934). — *) Mikrophotogramm im Original.

lytischen Auflösung und Abscheidung, bezw. Fällung von Ionen beruhen und auf Metalle, Legierungen und elektrisch leitende chemische Verbindungen anwendbar sind.

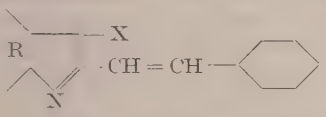
Elektrotüpfeln auf Metallstreifen ohne besondere Stromquelle erfolgt auf Grund der elektrochemischen Spannungsreihe. Beispiel: Man setzt auf einen Streifen blanken Kupferblechs mit einem Glasstab 1 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung. Je nach dem Ag-Gehalt scheidet sich im Bereich des Tropfens metallisches Silber auf dem Blech deutlich wahrnehmbar ab (recht empfindlich). Bei den stärksten Verdünnungen überzieht das Silber den Tropfen in feinster Verteilung. Übergänge des Verteilungsgrades und Randzonenvorgänge lassen sich mit der Lupe verfolgen. — Durch Passivierung des Metallstreifens wird die Abscheidung des elektrochemisch edleren Metalls stark behindert, oft unmöglich gemacht. Der Farbenunterschied von fällendem und abzuscheidendem Metall ist zu berücksichtigen. Fritz regt die Erzeugung künstlicher Farbunterschiede an (Sulfide usw.). — Die Wertigkeitsstufe des abzuscheidenden Metalls ermöglicht Trennungen auf Grund 1. der Stellung in der Spannungsreihe, 2. der Löslichkeit von Salzen verschiedener Wertigkeitsstufen. Beispiel: Wird der auf das Cu-Blech aufgesetzte Probetropfen nach einigen Minuten durch Auflegen eines doppelten Tüpfelpapierstreifens aufgesaugt, so bleibt die Hauptmenge der elektrochemisch edleren Metalle auf dem Blech zurück; die Innenschicht des Doppelpapiers hält den fein verteilten Rest der ausgefällten edleren Metalle zurück, der oben gelegene Teil des Papiers enthält den unedleren Rest der Probelösung. Beide Streifen können sogleich zu weiteren Tüpfelreaktionen verwendet werden. Da Cu aus dem Blech in Lösung gegangen ist, hat man die ursprüngliche Lösung darauf zu prüfen. Weitere Entwicklungsmöglichkeiten des Verfahrens werden im Original erörtert.

Elektrotüpfelanalyse mit ruhenden Elektroden: Ein Metallstreifen und ein Celluloidstreifen (z. B. 2 *cm* lang, 1 *cm* breit) werden übereinander gelegt. Sie werden gemeinsam mit einem Tüpfelpapierstreifen bedeckt, der mit der Reagenslösung, bezw. mit dem Elektrolyten getränkt ist. Auf den Teil des Papiers, der auf dem Celluloidstreifen liegt, bringt man Probematerial und setzt auf dieses den Kontaktstift des positiven Poles der Stromquelle auf. Die Kontaktstelle für den negativen Pol der Stromquelle befindet sich auf, besser unter dem Metallstreifen. Aus dem Probematerial (Anode) treten die Ionen in das Papier ein, wo sie entweder sofort als unlösliche Reaktionsprodukte fixiert werden oder zunächst in löslicher Form auftreten. Anstatt einen getrennten Streifen von Celluloid oder Glimmer zu benutzen, kann man auch den kathodischen Metallstreifen selbst bis zu etwa $^2/_3$ seiner Länge mit einem Isolierüberzug versehen.

Das Elektrotüpfeln nach dem Prinzip der Ketten oder Elemente (ohne Benutzung einer äußeren Stromquelle) ist kurz angedeutet. Man kann die Spannung oder Stärke des Stromes messen, der von dem Metallplättchen (Kathode) über das elektrolyt-

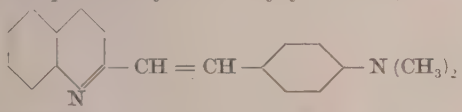
getränkte Papier zur elektrisch leitenden Probe (Anode) und zurück fließt.

P. Krumholz und E. Krumholz[1]) machten Vorstudien über die Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Mikroanalyse. Sie beabsichtigen, durch Einführung farbgebender Gruppen in das Molekül organischer Basen bestimmte Fällungsreaktionen in — weit empfindlichere — Farbreaktionen überzuführen. — Heterocyclische Basen, die eine zum tertiären H-Atom α-ständige CH_3-Gruppe enthalten, können mit aromatischen Aldehyden zu Styrylderivaten kondensiert werden:

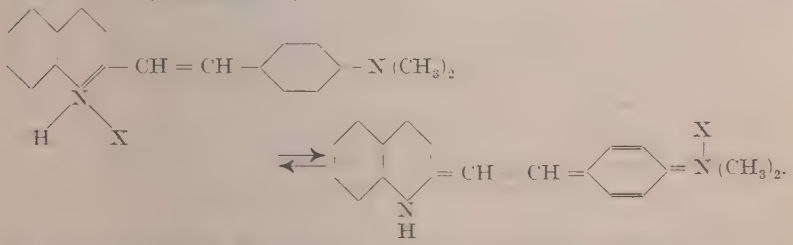


$X = —CH=CH—$, O, S, Se, $C(CH_3)_2$. $R = C_4H_4$, C_8H_6 usw.

Die entsprechenden Kondensationsprodukte des p-Dimethylamino-benzaldehyds, z. B. das p-Dimethylamino-styrylchinolin,



sind gelbe Verbindungen, die mit 1 Äquivalent Säure rote bis violette Salze liefern (Tautomerie?).



Durch überschüssige Säure tritt am zweiten N-Atom Salzbildung ein: Die Tautomerisierung wird verhindert, die gelbe Farbe zurückgebildet. Tritt ein solcher Styrylfarbstoff mit einem Schwermetallhalogenid zu einem schwer löslichen Doppelsalz zusammen, so wird der Farbstoff als einbasisches (rotes bis violettes) Salz in die Komplexverbindung eingebaut, selbst wenn die Fällung aus stärker saurer (gelber) Lösung erfolgt. — Von solchen Styrylfarbstoffen[2]), bezw. ihren Jodmethylaten, ist das p-Dimethylaminostyryl-β-naphthothiazol-jodmethylat zum Zinknachweis geeignet:

0,5 *ccm* der neutralen oder schwach salzsauren[3]) Probelösung werden mit 3 Tropfen einer mit Oxalsäure gesättigten 2 n-Schwefelsäure versetzt und durch Einstellen in Wasser von 18° abgekühlt. Hierauf gibt man

[1]) Mikrochemie **19**, 47 (1935). — [2]) Herstellung im Original. — [3]) Möglichst unter 0,5 n.

2 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Reagenslösung und 3 Tropfen 20%iger KCNS-Lösung zu. Je nach der Zn-Menge tritt Rosa- bis Violettfärbung auf. (Blindversuch!) *Erfassungsgrenze* (neutral): 0,05 γ Zn, *Grenzkonzentration* 1:10000000; *Erfassungsgrenze* (0,4 n-salzsauer): 0,2 γ Zn, *Grenzkonzentration* 1:2500000. Reagenzien und Gläser müssen vollkommen Zn- und Cu-frei sein. Infolge zahlreicher Störungsmöglichkeiten (durch viele Kationen, durch Nitrate und mehr als 1%ige SO_4''- und AsO_4'''-Konzentrationen) empfiehlt es sich, den Nachweis erst nach Abdestillieren des Zinks vorzunehmen (Tabellen im Original).

P. Krumholz und H. Watzek[1]) studierten den Beschwerungseffekt, d. h. die Abhängigkeit der Reaktionsempfindlichkeit vom Molekulargewicht des Reagenses. Dieser Effekt ist bei homologen Verbindungsreihen am deutlichsten zu verfolgen; er wurde daher an der Salzbildung der Wismutjodwasserstoffsäure mit Chinolin-, Thiazol[2])- und Selenazolbasen untersucht. — Ausführung: Auf einer Tüpfelplatte werden 2 Tropfen der salzsauren Bi-Lösung mit je 1 Tropfen einer alkoholischen 0,1 n-Basenlösung und einer n-KJ-Lösung versetzt. Das Ergebnis wird mit dem eines gleichartig ohne Basenzusatz ausgeführten Versuches verglichen. Die Reaktion gilt als positiv, wenn die Färbung anders, bezw. kräftiger ist als die gelbe Farbe beim Blindversuch, bezw. wenn ein orange bis rotorange gefärbter Niederschlag entsteht, dessen Ton von der Art der verwendeten Base fast unabhängig ist. Bei stärkerer Verdünnung färbt sich die Lösung gleichmäßig orange. — Chinolin- und Thiazolbasen: Die Reaktionsempfindlichkeit steigt mit zunehmendem Molekulargewicht der Base sehr stark. Dabei nimmt das Gesamtmolekulargewicht des Salzes nur unwesentlich zu. Die Reaktionsempfindlichkeit wird im Falle der niederen Homologen mit zunehmender Säurenormalität geringer, nicht aber beim Naphthochinolin und den Naphthothiazolen; die Grenzkonzentration bleibt konstant = 1:500000. Die Verfasser nehmen daher an, daß bei dieser Grenzkonzentration auch die Sichtbarkeitsgrenze der Reaktion erreicht wird. — Auch beim Vergleich von Chinolin-, Thiazol- und Selenazolverbindungen zeigt sich deutlich eine Zunahme der Empfindlichkeit mit dem Molekulargewicht der Base. — Die Quaternisierung des heterocyclischen N-Atoms bewirkt eine wesentliche Empfindlichkeitszunahme der Wismutjodidfällung; hierbei dürfte aber, außer dem Beschwerungseffekt, die starke Konstitutionsänderung mitspielen. (Tabellen im Original).

Nachdem G. Giuliani[3]) nachgewiesen hatte, daß ein Au-haltiges Pyrrolschwarz aus Pyrrol in salzsaurer Lösung durch einen Überschuß

---

[1]) Mikrochemie **19**, 55 (1935). Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (weiterhin als Tü.-R. bezeichnet), 2. Aufl., S. 6 (1935). J. Tamchyna, Mikrochemie **9**, 229 (1931). — [2]) Siehe J. V. Dubský, A. Okáč und J. Trtílek, diese Ztschrft. **100**, 408 (1935); Mikrochemie **17**, 332 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 278 (1936). Siehe auch E. Léger, diese Ztschrft. **28**, 347 (1889). F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. **62**, 373 (1923). — [3]) Gazz. chim. ital. **64**, 894 (1934).

an $Au^{...}$-Ionen entsteht, zeigt P. Saccardi[1]), daß man noch $7{,}05 \cdot 10^{-6}$ *g* Gold in 10 *ccm* durch die Reaktion mit Pyrrol in salzsaurer Lösung mit bloßem Auge erkennen kann. In schwefelsaurer Lösung ist die Empfindlichkeit $8{,}1 \cdot 10^{-4}$ *g* Au in 10 *ccm*. Durch analoge Reaktion mit Indol lassen sich $1{,}37 \cdot 10^{-4}$ *g* Au in 10 *ccm* Lösung nachweisen. Über die Umkehrung dieser Nachweise wird im Abschnitt „Organische Mikrochemie. Qualitative Analyse." berichtet.

F. Feigl und E. Rajmann[2]) verwenden eine induzierte Fällung zum Nachweis kleiner Titan- und Zirkonmengen auch bei Verdünnungen, in denen die üblichen Nachweise versagen. In reinen Ti-Lösungen (Verdünnung etwa 1:50000 und weniger) läßt sich durch AsO_4''' kein Ti mehr abscheiden. Wird nun ein Zr-Salz zugesetzt und dieses in stark salpeter- oder salzsaurer Lösung als Arsenat gefällt, so wird Ti-Arsenat mit abgeschieden. Man isoliert den Niederschlag, löst ihn in Schwefelsäure und weist das Titan mit H_2O_2 als Pertitanat nach.

Ausführung: 10 *ccm* der etwa n-salzsauren Probelösung werden mit 1 Tropfen 1%iger Zr-Lösung, dann mit 10 Tropfen 20%iger H_3AsO_4-Lösung versetzt und kurz gekocht: Es entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Umfüllen in ein Spitz-Zentrifugenglas wird zentrifugiert. Sind Ionen vorhanden, deren Eigenfarbe oder deren Farbreaktion mit H_2O_2 stört, so wäscht man den Niederschlag unter Zusatz einiger Tropfen Arsensäure mit verdünnter Salzsäure 1—2mal aus. Nun wird die vom Überstehenden möglichst befreite Fällung mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und durch Einstellen des Gläschens in siedendes Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man 1 Tropfen H_2O_2 zu: Gelbfärbung zeigt Ti an. *Erfassungsgrenze* in reiner Ti-Lösung: 1 γ Ti; *Grenzkonzentration* = 1:10000000. Die Empfindlichkeit ist verfünffacht. — In einer an Fe 10%igen $FeCl_3$-Lösung kann man Ti wie oben bis zu einer Verdünnung von 1:500000 (*Erfassungsgrenze* 20 γ Ti) nachweisen: *Grenzverhältnis* Ti:Fe = 1:50000. H_3PO_4 erniedrigt die Empfindlichkeit stark. — 1 Teil Ti läßt sich neben 2000 Teilen Vanadin (V) nachweisen, wenn letzteres in höchstens 1%iger Lösung vorliegt. *Ti-Grenzkonzentration* = 1:200000. — Neben W oder Mo ist ein sicherer H_3AsO_4-Überschuß zuzusetzen und die Acidität zu verdoppeln. Zweckmäßig setzt man Zr erst der heißen Probelösung zu. *Grenzverhältnisse:* Ti:Mo = 1:1250 (bei Grenzkonzentration Ti = 1:250000, Mo = 1:200); Ti:W = 1:200 (bei Grenzkonzentration Ti = 1:100000, W = 1:500). — Auch neben Chromat läßt sich Ti wie oben einwandfrei nachweisen. — Umgekehrt gelingt auch der Zirkonnachweis, indem man kleine Mengen von Zr-Arsenat gemeinsam mit Ti-Arsenat ausfällt, den Niederschlag in einem Gemisch von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd löst und das Zr durch Tüpfeln mit einer substituierten Azophenylarsinsäure nachweist[3]). *Ausführung:* 10 *ccm* einer etwa 2 n-salzsauren Probelösung

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 157 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2559 (1935). — [2]) Mikrochemie **19**, 60 (1935); siehe F. Feigl, Tü.-R., S. 63 ff. (1935). — [3]) F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie **9**, 395 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 123 (1933).

werden mit 12 Tropfen saurer 4%iger $TiCl_4$-Lösung versetzt, dann mit 1 *ccm* H_3AsO_4-Lösung 1—2 min zum Sieden erhitzt. Man zentrifugiert, löst den Satz heiß in 1 Tropfen einer Mischung von 10 Teilen konz. Schwefelsäure, 1 Teil 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und 10 Teilen Wasser, verdünnt mit 1 Tropfen Wasser und prüft einen Teil der Lösung mit Dialkylaminoazo-phenylarsinsäurepapier. *Erfassungsgrenze* 1,25 γ Zr (10 *ccm*), *Grenzkonzentration* 1:8000000.

W. B. Tatarski[1]) gründet einen Borsäurenachweis darauf, daß die durch Eindunsten einer wäßrigen Borsäurelösung auf einem Objektträger entstandenen H_3BO_3-Krystalle begierig NH_3 aufnehmen und sich dadurch in $NH_4B_5O_8 \cdot 4\,H_2O$-Krystalle umwandeln. — *Ausführung:* Nach Anreicherung der Probe als Borsäuremethylester wird mit NH_4OH verseift. Beim Auskrystallisieren der Lösung auf einem Objektträger entstehen nur $NH_4B_5O_8 \cdot 4\,H_2O$-Krystalle, die unter dem Mikroskop identifiziert werden können. Brechungsindices für Na-Licht: $N_g = 1{,}490$, $N_m = 1{,}436$ und $N_p = 1{,}431 \pm 0{,}001$.

S. Ginsburg und H. Pringsheim[2]) entfernen die Phosphorsäure im Gange der qualitativen Analyse durch kolloides, gealtertes Ferrihydroxyd[3]). Die beste Ausführungsart wurde an folgenden Lösungen erprobt: I. KH_2PO_4-Lösung (0,05%ig an P_2O_5) in 0,1 n-Essigsäure; II. Suspension von gealtertem Ferrihydroxyd mit 6 *mg* Fe_2O_3/*ccm*. Man schüttelt 10 *ccm* (I) mit 4 *ccm* (II), läßt 15 min stehen, filtriert und wiederholt den Vorgang mit 8 *ccm* (II). Es empfiehlt sich, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten. — *Ausführungsbeispiel für höhere H_3PO_4-Konzentrationen:* 8 *ccm* einer Lösung, die 25 *mg* P_2O_5 und 0,5 *ccm* Eisessig enthält, werden nacheinander, wie oben, mit 8 und 4 *ccm* einer stärkeren, gealterten $Fe(OH)_3$-Kolloidlösung[4]) behandelt. So lassen sich auch noch 125 *mg* P_2O_5 vollständig entfernen. — In Gegenwart anderer Mineralsalze, insbesondere der Ammoniumsulfid-Gruppe: Je 10 *ccm* einer Lösung, die 5 *mg* P_2O_5 (I) und 0,5 *ccm* 0,1 n-Ammoniumacetatlösung enthielten, wurden mit je 0,4—1 *ccm* meist 5%iger Lösungen von Metallsalzen der Ammoniumsulfid-Gruppe versetzt. Die Phosphorsäure läßt sich wie oben entfernen; nur in Gegenwart von $Cr_2(SO_4)_3$ ist etwas mehr II zu nehmen. Bei den gewählten Konzentrationen fällt das Ammoniumacetat, selbst wenn es vor der Kolloidbehandlung zugesetzt worden ist, die Phosphate von Fe und Al aus. $Zn_3(PO_4)_2$ wird erst bei höheren Konzentrationen (teilweise) gefällt (Tabellen im Original).

Quantitative Analyse. Gewichtsanalyse. Die Cadmiumbestimmung mittels o-Oxychinolins von P. Wenger, Ch. Cimerman und M. Wyszewianska[5]) ist eine Mikromodifikation der Methode von

---

[1]) Trav. Soc. Naturalistes Léningrad (russ.) **63**, 164 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1754 (1935). — [2]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 1694 (1935). — [3]) H. Pringsheim und F. Loew, Bull. de la soc. de chim. biol. **17**, 1607 (1935). Siehe auch R. Willstätter und H. Kraut, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1082 (1924). R. Willstätter, H. Kraut und W. Fremery, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1491 (1924). — [4]) 15 *mg* Fe_2O_3/*ccm*. — [5]) Mikrochemie **18**, 182 (1935).

R. Berg[1]), unter Benutzung der Technik von F. Emich[2]): 2 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Probelösung, die 1—3 *mg* $Cd^{\cdot\cdot}$ enthalten, werden in einem Jenaer Mikrobecher (55 *mm* hoch, 18 *mm* ⌀) mit 1 Tropfen Universalindikator Merck, 1 Tropfen 3%iger Na_2CO_3-Lösung und 2—3 Tropfen 3%iger Essigsäure versetzt. Man fügt 6—10 Tropfen 40%iger Natriumacetatlösung zu, bis der p_H-Wert 6—7 ist, erwärmt auf einer Heizplatte bis auf 80—90° und tropft in die Mischung etwa das 3fache der theoretischen Menge an 2%iger o-Oxychinolinlösung ein. Nach Umschwenken erhitzt man auf der Heizplatte bis zum beginnenden Sieden, läßt 15 min absitzen und saugt mittels Emich-Porzellanfilterstäbchens schwach ab. Nun wird mit 2 × 1 *ccm* heißem und 2 × 1 *ccm* kaltem Wasser gewaschen und der Becher mit Stäbchen im Trockenapparat von A. Benedetti-Pichler[3]) 15 min bei 120—130° getrocknet. Nach dem Erkalten wischt man den Becher mit feuchtem Lappen und zwei Rehlederlappen ab, läßt ihn zuerst auf dem Nickelblock 15 min neben der Waage erkalten, dann 5 min auf der Waagschale stehen und wägt ihn hierauf sofort (Tabelle im Original).

F. Hecht und R. Reissner[4]) finden, daß die gravimetrische Bestimmungsmethode des Wismuts als BiOJ nach R. Strebinger und W. Zins[5]) in ihrer mikroanalytischen Ausführungsform nicht empfehlenswert ist.

M. Möller und G. Schlegel[6]) arbeiten eine Vorschrift für die von F. Emich[7]) vorgeschlagene Bestimmung kleiner $MgSO_4$-Mengen nach dem Multiplikationsverfahren aus, einstweilen nur in reiner Lösung. — *Ausführung:* Auf einer Kuhlmannwaage wird ein Mikrobecher samt scharf gereinigtem Asbestfilterrohr gewogen. Man mißt ein bestimmtes Volumen einer $MgSO_4$-Lösung von bekanntem Gehalt in den Becher ein und setzt ihn in ein 3,3 *cm* weites, beiderseits mit Gummistopfen verschlossenes Glasrohr. In 5 Bohrungen des Gummistopfens am Rohr-Oberende steckt je ein enges Glasrohr: 1 zum Eingießen von $Ba(OH)_2$-Lösung in den Mikrobecher, 2 zum Eingießen von destilliertem Wasser; 3 verbindet das Filterrohr, das in den Mikrobecher eingesenkt werden kann, mit der Pumpe, 4 und 5 dienen zur Gasdurchleitung. Man läßt reinen Wasserstoff durch die Fällungskammer streichen und fällt die $MgSO_4$-Lösung mit durch Watte filtrierter 0,03 m-$Ba(OH)_2$-Lösung. Die Fällung wird absitzen gelassen und das Filterröhrchen in die Flüssigkeit gesenkt; nun saugt man vorsichtig ab. Man wäscht die Fällung mit CO_2-freiem Wasser, zuerst so lange, bis das Waschwasser keine Spur von $Ba(OH)_2$ mehr zeigt, dann noch 4—5mal. Nun wird die Verbindung der Fällungskammer abgenommen und Becher samt Filter entfernt. Der Becher wird unter eine kleine Glasglocke gestellt, die ein Anschlußrohr zur Saugpumpe und ein senkrechtes Rohr trägt, das mit der Außenluft

[1]) Diese Ztschrft. **71**, 321 (1927). — [2]) Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 84 (1926). — [3]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 6 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 246 (1930). — [4]) Mikrochemie **18**, 283 (1935). — [5]) Mikrochemie **5**, 166 (1927); diese Ztschrft. **72**, 417 (1927). — [6]) Mikrochemie **18**, 159 (1935). — [7]) Mikrochemie **13**, 283 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 423 (1933).

kommuniziert. An diesem Rohr wird das Filterrohr derart befestigt, daß es in die Glocke bis gerade über den Becher reicht: nun saugt man schwach[1]) kleine Anteile verdünnter Schwefelsäure durch das Filter in den Becher und dann Wasser in kleinen Anteilen nach. Die Glocke wird entfernt, das Filterrohr abgenommen und auf eine saubere Glasplatte unter ein umgestülptes Becherglas gelegt. Man bringt Mikrobecher samt wäßriger $MgSO_4$-Lösung (und $BaSO_4$-Fällung) in einen Quarztiegel und dampft über freier Flamme zur Trockne: der Überschuß an Schwefelsäure wird durch andauerndes Erhitzen auf etwa 325° sehr vorsichtig entfernt. Nach Erkalten werden Becher und Filterrohr wieder in die Fällungskammer gebracht; die Fällung wird wie oben wiederholt; dann wäscht man das Rohrchen neuerlich und dampft mit Schwefelsäure ab. Nach insgesamt 5—10maliger Wiederholung dieser Vorgänge werden Becher und Filterrohr zusammen erwärmt und, nach Erkalten im Exsiccator, wie üblich gewogen. Fehler — 2.3% bis — 8.2% (Tabelle im Original).

Maßanalyse. Die mikrovolumetrische Methode zur Bleibestimmung von M. W. Gaptschenko[2]) beruht auf der qualitativen Fällungsreaktion des Bleis als $PbSO_3$ mittels $NaHSO_3$-Lösung nach W. N. Iwanow[3]). Das Bleisulfit wird in Natronlauge gelöst: man setzt Jod zu und titriert dessen Überschuß mit $Na_2S_2O_3$-Lösung. *Ausführung:* Man versetzt eine Bleinitratlösung in einem 10 *ccm*-Zentrifugenglas mit 5 *ccm* frisch bereiteter 10%iger $NaHSO_3$-Lösung. Nach 10 min wird der ausgefallene Niederschlag 5—10 min lang bei 3000—4000 Umdr./min abzentrifugiert. Das Überstehende wird abgegossen und das Zentrifugieren nach Zusatz von je 3—5 *ccm* destilliertem Wasser 3mal wiederholt. Dann wird die Fällung (je nach der Pb-Menge) in 0.5—2.0 *ccm* 2 n-Natronlauge gelöst. Nachdem man der Lösung aus einer Mikrobürette 4 *ccm* 0.001 n- oder 0.01 n-Jodlösung (je nach der Pb-Menge) zugesetzt hat, bringt man sie nach 10 min in einen 25 *ccm*-Erlenmeyerkolben, säuert mit Schwefelsäure (1:4) an und titriert nach 5 min aus einer Mikrobürette mit $Na_2S_2O_3$-Lösung entsprechender Normalität. — *Berechnung:* Bleimenge in *mg* $= (vn - v_1 n_1) \cdot E$: [v = zugesetzte *ccm* Jodlösung; n = Normalität der Jodlösung; v_1 = Verbrauch an *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung; n_1 = Normalität der $Na_2S_2O_3$-Lösung; E = g-Äquivalent $\frac{Pb}{2}$]. — Bei der Bestimmungsgrenze (50 γ Pb) liegt der Fehler unter 1%. Ersatz des Natriumbisulfits durch eine gleiche Menge Na_2SO_3 verringert die Genauigkeit nur unwesentlich. (Siehe auch unter „Technischen Anwendungen".)

Die Mikromethode zur Bestimmung der Borsäure von C. Sumuleanu und G. Ghimicescu[4]) beruht auf der Bildung des Borsauremethylesters bei Einwirkung von reinem, acetonfreiem, ab-

[1]) In umgekehrter Richtung wie sonst üblich. — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1014 (1935). — [3]) Journ. Phys. Chem. Ges. (russ.) **46**, 418 (1914); Chem. Ztg. **38**, 450 (1914); vergl. diese Ztschrft. **59**, 86 (1920). — [4]) Buiet. Societ. de Chimie din România **15**, 79 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105, II**, 476 (1934).

solutem Methanol auf feste Borsäure oder deren Salze in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure. Der Ester wird in einem im Original beschriebenen und abgebildeten Apparat abdestilliert und die Borsäure in Gegenwart von Glycerin und in CO_2-Atmosphäre mit 0.25 n-$Ba(OH)_2$-Lösung titriert (Phenolphthalein). Genauigkeit der Methode $\pm$ 1.7%. Siehe auch unter „Nahrungsmittelchemie".

Colorimetrie. Sehr geringe Phosphor- und Phosphorwasserstoffmengen lassen sich nach L. Wolf, W. Düsing und A. Martos[1]) auch dann bestimmen, wenn diese Stoffe in beliebig geringer relativer Konzentration vorliegen. Das Verfahren beruht auf der Bildung von schwarzem Silberphosphid aus P-Dampf[2]), bezw. phosphinhaltigem NH_3-Gas[3]) einerseits, $AgNO_3$-Lösung andererseits und Anreicherung des Niederschlags an eng begrenzter, dauernd feuchter Stelle. — Apparatur: An einen Gasentwickler schließt sich ein Sicherheitsgefäß und daran mittels eines Gummischlauches ein unten umgebogenes Capillarrohr von 0.5—1.2 *mm* lichter Weite. Dieses reicht in ein weites Reagensglas, das 1%ige, stark ammoniakalische Silberlösung enthält; deren Spiegel soll wenigstens 50 *mm* über der Capillarenmündung liegen.

Bestimmung: Man läßt den Gasstrom mit solcher Geschwindigkeit durch die Flüssigkeit streichen, daß sie nach jeder Gasausströmung rhythmisch bis zu einer bestimmten Höhe in die Capillare zurückpendelt. An dieser Stelle scheidet sich der Niederschlag ab. Eine Menge von 1 γ P (0.5 γ Phosphin) erzeugt eine deutlich sichtbare Bräunung. Die *Erfassungsgrenze* ist dem Capillarendurchmesser umgekehrt proportional und beträgt bei einem Durchmesser von 0.83 *mm* 0.06 γ PH_3. Die AsH_3-Bestimmung erfolgt analog. — a) Eichung für die Phosphorbestimmung. Man bestimmt ein bekanntes Vielfaches derjenigen P-Menge, die eben noch nachweisbar ist: Ein Porzellanschälchen von 30 *mm* Durchmesser wird, mit Phosphor gefüllt, in einen Philipsbecher (Skizze 2 im Original) gebracht. Man schmelzt den Phosphor zuerst unter Stickstoff und leitet nach dem Erstarren reinen Bombenstickstoff bei konstanter Temperatur und mit konstanter Geschwindigkeit darüber. Man bestimmt derart 5mal nacheinander die N_2-Menge und die Zeit, die zur sichtbaren Schwärzung der in eine Silberlösung tauchenden Capillare erforderlich sind (Vorversuch). Hierauf wird N_2 während eines bestimmten Vielfachen dieser Zeit, gleich schnell wie vorher, über den Phosphor geleitet. Das Reagensglas enthält jetzt konz. Salpetersäure. Um auf quantitative Absorption zu prüfen, wird der entweichende Stickstoff in einem Eudiometer aufgefangen, gemessen und auf P-Freiheit geprüft (Hauptversuch). Man ersetzt die Salpetersäure durch ammoniakalische Ag-Lösung und bestimmt, wie beim Vorversuch, diejenige Gasmenge und Zeit, die zur gut sichtbaren Schwärzung nötig sind (Nachversuch). Die beim Hauptversuch vorgelegte Salpetersäure wird unter

[1]) Mikrochemie **18**, 185 (1935). — [2]) J. Scherer, Ann. der Chem. **112**, 214 (1859). — [3]) A. Stock, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1593 (1908).

Zusatz konz. Salzsäure eingedampft und der darin aufgefangene Phosphor durch ein zweites Abrauchen mit konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure quantitativ zu H_3PO_4 oxydiert. Nach Auffüllen auf 20 *ccm* wird der P-Gehalt nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[1]) im Duboscq-Apparat bestimmt (Vergleichslösung z. B. mit 0,08 *mg* P/20 *ccm*). Die schwärzende P-Menge wird mittels aller dieser Daten entweder aus der Anzahl *ccm* N_2 oder aus der Zeit berechnet. Die Untersuchung ist mit geeichter Capillare auch außerhalb des Laboratoriums ausführbar. — b) Eichung des Apparates für die Phosphinbestimmung. Das Phosphin wird nach J. Messinger und C. Engels[2]) in besonderer Vakuumapparatur[3]) hergestellt. Zum Verdünnen wird Ammoniak verwendet, das zusammen mit dem abgemessenen Phosphorwasserstoff mittels flüssiger Luft kondensiert wird. Um gründliche Durchmischung zu erzielen, läßt man das Gemenge 3mal unter Luftabschluß auftauen. Zur Bestimmung dient die Apparatur von Skizze 1 im Original. Ein gleichmäßiges Verdampfen des Ammoniaks und ein regelmäßiges Pendeln der Flüssigkeit wird, wie folgt, erreicht: Ein Dewargefäß (70 *mm* Durchmesser, 210 *mm* lang) wird nur zur Hälfte mit Kohlensäureschnee-Aceton von —33 bis —40° gefüllt und das U-Rohr mit dem verflüssigten Gasgemenge nur so tief eingesenkt, daß es das Kältegemisch nicht berührt. Durch Einstellung der Entfernung zwischen U-Rohr und Kältemischung wird die gewünschte Verdampfungsgeschwindigkeit erzielt (Tabellen im Original).

Elektrolyse. A. Friedrich und S. Rapoport[4]) bestimmen Silber elektrolytisch im Apparat von F. Pregl[5]) aus schwefelsaurer Lösung unter Weinsäurezusatz[6]). — Ausführung: Die *Vorbereitung der Netzkathode* ist sehr ähnlich wie bei Pregl[7]); die Trocknung erfolgt in der warmen Luft oberhalb einer mit kleiner Flamme erhitzten Nickelschale. Die Kathode wird nach 5 min langem Abkühlen gewogen. — *Vorbereitung der Lösung:* a) Ein wasser- oder säurelösliches Silbersalz wird am besten mit dem Wägeröhrchen von H. Lieb und H. G. Krainick[8]) abgewogen und direkt in das trockene Elektrolysengefäß eingefüllt. Hier nimmt man das Salz mit 4—5 *ccm* Wasser auf, fügt 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und schließlich 1 *ccm* 20%iger Weinsäurelösung hinzu. — b) Hat man die Probe im Kjeldahlkölbchen verascht, so muß der Aufschluß vor dem Überleeren ins Elektrolysengefäß auf 1 *ccm* eingeengt werden. Die letzte Ausspülung erfolgt mit 1 *ccm* 20%iger Weinsäurelösung. Sollte das Volumen schon vor dem Weinsäurezusatz 7 *ccm* betragen, so gibt man 0,2 *g* feste Weinsäure ins Elektrolysengefäß. — *Elektrolyse:* Das Elektrolysengefäß wird in den Ring des Apparates gesteckt und dieser so gestellt, daß der Gefäßboden 7 *cm* von der Brenner-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925); vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 326 (1888). — [3]) Siehe A. Martos, Dissertation, Berlin 1930. — [4]) Mikrochemie **18**, 227 (1935). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 185 (1930). — [6]) Siehe C. Luckow, diese Ztschrft. **19**, 15 (1880). J. S. Hughes und J. R. Withrow, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 1571 (1910). — [7]) a. a. O. S. 188. — [8]) Mikrochemie **9**, 367 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 69 (1932).

düse entfernt ist. Man erwärmt zunächst mit größerer Flamme, bis die Lösung heiß wird, dann mit ganz kleiner Flamme. Nun wird die gewogene Kathode eingeführt, einigemal auf- und abbewegt und in das Hg-Näpfchen gehängt. Man verschiebt das Elektrolysengefäß so, daß die Kathode von dessen Boden und von der Oberfläche der Lösung gleich weit entfernt ist. Nach Einführung der Anode wird der Strom geschlossen und die Badspannung auf 1,3—1,4 V eingestellt. ¼ Stde. später steigert man die Badspannung auf 1,8 V und elektrolysiert ½ Stde. weiter. Apparat und Schaltung wie bei F. Pregl (a. a. O.). Stromquelle ist eine Taschenlampenbatterie, Widerstand ein einfacher Schieberwiderstand für 1350 Ohm. Nach Löschen der Flamme führt man die Capillarspitze (5—7 *cm* lang, Lumen bis zu 2 *mm*) einer Spritzflasche längs der Gefäßwand bis dicht an den Oberrand der Kathode ein; man spritzt Wasser ein, bis das Gefäß fast voll ist, und entfernt die Spitze vorsichtig. Nun hebert man durch ein doppelt rechtwinkliges Glasrohr (Lumen 2—3 *mm*) ab, wobei man das Ende des kürzeren Rohrschenkels bis dicht an den oberen Elektrodenrand einsenkt. Dann werden beide Elektroden bei geschlossenem Stromkreis rasch nacheinander herausgehoben. Die Kathode wird wie bei F. Pregl[1]) gereinigt, wie oben getrocknet und zur Wägung vorbereitet. Bei jeder Wägung der Elektrode ist der Nullpunkt zu bestimmen. Es empfiehlt sich, die Kathode nach der Wägung in konz. Salpetersäure zu tauchen, wie oben zu reinigen, zu trocknen und sofort danach zu wägen. Sollte ein Gewichtsunterschied auftreten, so gilt nur die 2. Wägung als maßgebend. (Das Original enthält eine Tabelle, außerdem Einzelheiten der Kathodentrocknung, der Umfüllung ins Elektrolysengefäß und Kontaktkontrolle). P. Haas.

Aluminium kann, nach Aufschluß mit Salzsäure, mit Hilfe der Molybdatfällung von C. van Zijp[2]) in Bauxit nachgewiesen werden. Siehe auch unter „Pflanzenchemie". P. Haas.

Ein tüpfelcolorimetrisches, an der Lagerstätte verwendbares Verfahren zur grob quantitativen Schätzung kleiner Vanadinmengen in Vanadinerzen haben W. A. Silbermintz und K. P. Florenzki[3]) ausgearbeitet. Die Methode beruht auf dem V-Nachweis von N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko[4]). Starke Oxydationsmittel, W, Mo und große Mengen farbiger Salze stören. *Reagenzien:* 1. Gesättigte, klare, farblose Lösung von Anilinchlorhydrat in einem Gemisch von drei Teilen Salzsäure (D 1,19) und zwei Teilen Phosphorsäure (D 1,7). Für eisenfreie Proben genügt eine Lösung von Anilin in Salzsäure. Kleine Eisenmengen können durch vorheriges Auftragen von Phosphorsalzlösung auf das Papier unschädlich gemacht werden. 2. Salpetersäure (D 1,2). 3. V_2O_5-Vergleichslösung, die zweckmäßig 1,285 *g* NH_4VO_3 in 100 *ccm* (2)[5]) enthält. Die verdünnten Vergleichslösungen werden am besten mit Hilfe einer Pipette auf einem

[1]) a. a. O. S. 189. — [2]) Siehe Pharm. Weekbl. **72**, 414 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 195 (1937). — [3]) Mikrochemie **18**, 154 (1935); Arbeiten mit analoger Versuchsanordnung von Silbermintz und Mitarbeitern siehe im Original. — [4]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **61**, 1051 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 470 (1930). — [5]) Entsprechend 1 *g* V_2O_5 100 *ccm*.

Uhrglas hergestellt; dort wird ein Raumteil der Stammlösung mit dem in der letzten Spalte der Berechnungstabelle (im Original, S. 156) angegebenen Volumen Salpetersäure gemischt. *Ausführung:* Für die Analyse wird 1 *g* Probe mit 5 *ccm* (2) abwechselnd gekocht und abgekühlt; nach Absitzen des Niederschlages werden mit der Pipette Proben entnommen. Sollte die Lösung über dem Niederschlag lange gestanden haben, so ist wieder eine Zeitlang zu kochen. Aus einer Tropfflasche wird ein großer Tropfen (1) auf ein Filter gebracht. In die Mitte des aufgesaugten Tropfens trägt man einen Tropfen Probelösung auf, der nur so groß ist, daß er auf der Stelle aufgesaugt wird. Vanadin: Blaugrüne Färbung. Gelbgrünfärbung weist darauf hin, daß die Fe-Salze nicht vollständig entfärbt worden sind, ein gelber Rand deutet auf große Cu-Mengen hin. Die Farbstärke der Fleckmitte hängt vom V-Gehalt ab; dieser wird durch Vergleich mit Standardflecken annähernd ermittelt. Von jeder einzelnen Konzentrationsstufe werden mehrere Flecken aufgetragen, unter denen der Fleck mittlerer Farbstärke ausgewählt wird. Enthält die Probe viel Cu und Fe, so wird ein Überschuß an Anilin und Phosphorsäure verwendet. Dann werden die Cu-Salze durch Aufbringen einiger Wassertropfen auf die Mitte des Fleckes ausgewaschen. Die Schätzung ist sofort nach dem Auftüpfeln vorzunehmen. Es lassen sich V_2O_5-Gehalte von 5, 2,5, 1, 0,5, 0,25 und 0,1% leicht unterscheiden. Zum V-Nachweis in Konzentrationen über 5% muß die Probelösung verdünnt werden. Bei niedrigeren Konzentrationen engt man die Probelösung ein oder bringt mehrere Tropfen davon auf dieselbe Stelle des Tüpfelfleckes. Ein Vergleich mit anderen Verfahren[1]) ergab nur in etwa einem Zehntel der Fälle wesentliche Abweichungen. P. Haas.

Kieselsäure. Die Kieselsäurebestimmung von K. Schoklitsch[2]) stellt eine mikrochemische Umarbeitung der von G. T. Galfajan und W. M. Tarajan[3]) verbesserten indirekten Makromethode von N. A. Tananaeff und F. I. Pertschik[4]) dar. Die Versuche wurden an vier makroanalytisch geprüften Silicatmineralien aus der Steiermark ausgeführt. Das dabei verwendete Natriummetaphosphat[5]) wird durch Erhitzen und Schmelzen von chemisch reinem Natriumammoniumhydrophosphat gewonnen. Man gießt die Schmelze aus dem Pt-Tiegel auf eine reine Stahl- oder glasierte Porzellanplatte. Die erstarrte Schmelze wird klein geschlagen und möglichst luftdicht aufbewahrt. Vor der Bestimmung wird ein Stückchen davon in einem Pt-Schöpflöffelchen (4 *mm* ⌀) geschmolzen und geglüht (etwa 3 min); die Schmelze wird zusammen mit einem eingetauchten Pt-Draht erkalten gelassen. Nach Anwärmen des Löffels mit kleiner Flamme wird der Schmelzkuchen am Draht herausgehoben und für augenblicklichen Gebrauch mit einem kleinen Flämmchen heruntergeschmolzen. Bestimmung: Etwa 7 bis

[1]) Z. B. von W. F. Hillebrand, Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 461 (1898). — [2]) Mikrochemie **18**, 144 (1935); vergl. auch diese Ztschrft. **106**, 82 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **92**, 417 (1933). — [4]) Diese Ztschrft. **88**, 348 (1932). — [5]) P. Pascal, Compt. rend. **176**, 1398 (1923); **177**, 1298 (1923); Bull. soc. chim. de France [4] **35**, 1131 (1924).

14 *mg* des im Achatmörser feinst zerriebenen Silicatpulvers werden in einem Pt-Schälchen oder Pt-Tiegelchen mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 20 Tropfen reinster Flußsäure versetzt[1]) und auf einem umgekehrten Porzellanschälchen über kleiner Flamme vorsichtig abgeraucht, was wiederholt wird. Dann wird besonders sorgfältig mit 3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure, schließlich mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeraucht, bis keine Schwaden mehr entweichen. Nun wird der Tiegel samt Inhalt gewogen, in oben geschilderter Weise mit 0,13—0,18 *g* $NaPO_3$ versetzt und wieder gewogen. Der in einem Tiegel von etwa 1 *qcm* Bodenfläche befindliche Rückstand wird am besten im Elektro-Ofen oder, wie folgt, geschmolzen: Der Tiegel wird auf einen großen Pt-Deckel gestellt und mit einem Porzellantiegel bedeckt. Man glüht mit Mékerbrenner 1 Stde. bei 700—800°, läßt 4 min auf dem Cu-Block im Exsiccator und nur 1 min in der Waage erkalten und wägt. Nach 10 min langem Glühen, Erkaltenlassen und Wägen wird der Vorgang, falls noch keine Gewichtskonstanz eingetreten sein sollte, einmal wiederholt. *Berechnung:* (Letzte Wägung) — (leerer Tiegel) = Summe der Oxyde + $NaPO_3$. (Summe der Oxyde + $NaPO_3$) — $NaPO_3$ = Summe der Oxyde. (Silicateinwage) — (Summe der Oxyde) = SiO_2 (roh). Der Glühverlust von $NaPO_3$ beträgt bei der Versuchstemperatur je Stde. 1,8—2‰ der Einwage; er wird von den empirisch ermittelten Diagrammen (siehe Original) abgelesen und zur Oxydesumme addiert, ebenso der Glühverlust von Silicats[2]). Der FeO-Oxydationswert wird zur Kieselsäure addiert. Das Verfahren ist auf alle mit HF aufschließbaren Silicate anwendbar, deren Glühverlust genau bekannt ist. Bei Gegenwart von Fluor, Bor und viel Schwefel ist die Vorschrift abzuändern. Die Analyse dauert 2¾—3½ Stdn. (Skizze und Tabelle im Original).

P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker. W. Dehio. P. Haas.

Literatur. A. Behre, Kurzgefaßtes Handbuch der Lebensmittelkontrolle. Teil III. 1. Ergänzungsband. 129 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis kart. RM 5.60.

A. Behres kurzgefaßtes Handbuch der Lebensmittelkontrolle, von dem der I. Teil[3]) das Lebensmittelrecht, der II. Teil[4]) die Lebensmittelkunde behandelt, erfreut sich großer Beliebtheit. Namentlich der Lebensmittelchemiker nimmt es gern zur Hand, um sich über diese oder jene Frage der Lebensmittelkontrolle rasch zu unterrichten, da er bei der

[1]) Tiegelwand möglichst nicht benetzen! — [2]) Der $NaPO_3$-Glühverlust ist für andere Temperaturen und Tiegel zu prüfen. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 301 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 438 (1935).

Benutzung bald merkt, wie zuverlässig die Angaben des Buches sind. Durch den nunmehr erschienenen 1. Ergänzungsband wird das Werk auf den heutigen Stand gebracht, vor allem hinsichtlich der vielen neuen gesetzlichen Vorschriften. Für das in diesem Ergänzungsband ebenfalls enthaltene ausführliche Stichwortverzeichnis, das sämtliche nunmehr vorliegenden drei Teile des Handbuchs umfaßt, wird jeder Benutzer des Handbuchs dankbar sein. R. Fresenius.

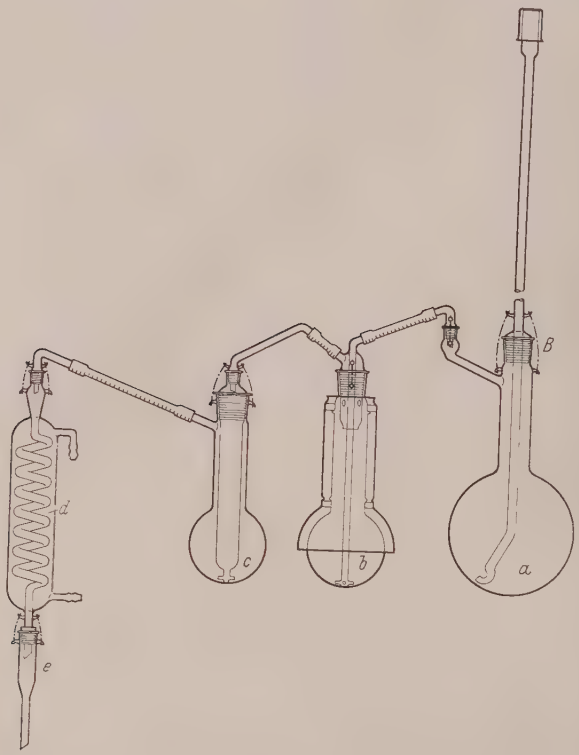


Abb. 34.

Apparate. Drei neue Destillierapparate beschreibt A. Hanak[1]), und zwar einen Wasserdampfdestillationsapparat (Abb. 34), einen Präzisions-Destillationsapparat (Abb. 35, S. 213) und einen Destillatprüfer (Birektifikator) (Abb. 36, S. 213). Die Bauweise ergibt sich aus den Abbildungen. Bei dem ersten Apparat ist hervorzuheben, daß Kolben b eine Glasglocke trägt, die ihn mit einer isolierenden Luftschicht umgibt. Die Glocke ist mit Korkringen befestigt. Bei dem zweiten Apparat ist bemerkenswert, daß er bei e zwei Wellungen trägt, die je einen Wasser-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 394 (1935).

tropfen enthalten, wodurch das Entweichen von flüchtigen Dämpfen wie Alkohol verhindert wird. Alle drei Apparate werden hergestellt von der Firma W. K. Heinz in Stützerbach (Thüringen). R. Strohecker.

Untersuchung von Lebensmitteln. Über das Vorkommen und den stufenphotometrischen Nachweis der Kieselsäure in verschiedenen Lebensmitteln berichten R. Strohecker, R. Vaubel und K. Breitwieser[1]). Der Kieselsäuregehalt der Milch lag bei 13 Milchproben unter 1 *mg* SiO_2. Milchkonzentrate enthalten verhältnismäßig mehr als der Eindickung entspricht. Diese Mengen rühren offenbar von der Bearbeitung her.

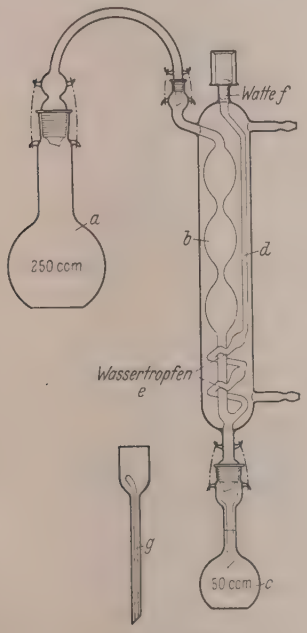


Abb. 35.

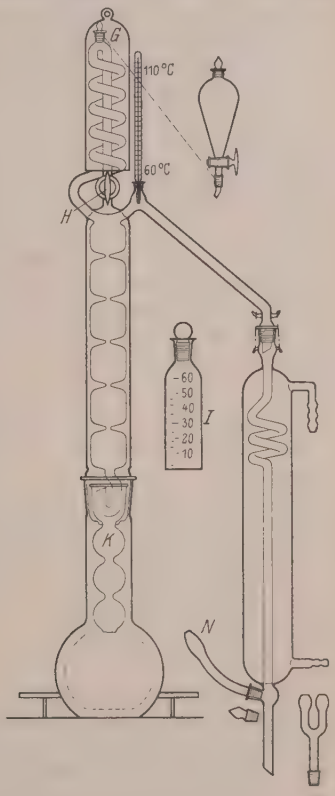


Abb. 36.

Unter günstigen Umständen ist es möglich, den Nachweis einer Wässerung der Milch mit Hilfe der Kieselsäurebestimmung zu erbringen, d. h. dann, wenn das verwendete Wasser genügend Kieselsäure enthält. — Der Kieselsäuregehalt verschiedener Fleischsorten schwankte zwischen 0,31 und 2,65 *mg* SiO_2 in 100 *g* frischer Substanz. Bei Nieren, Herz, Leber, Hirn, Lunge und Milz betrugen die Schwankungen 0,29 (Schweinenieren) — 3,73 *mg* (Rindsleber). Bei Wurst wurden erheblich höhere Werte (bis

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 345 (1935).

6,69 *mg*) beobachtet, was auf den Kieselsäuregehalt der verwendeten Gewürze zurückzuführen war. Die Bestimmung des Kieselsäuregehaltes kann daher zum Nachweis eines Wasserzusatzes zu Hackfleisch, nicht dagegen zu Wurst herangezogen werden. — Bei Untersuchungen von Kakao wurde festgestellt, daß nach Abtrennung des Sandes in den Schalen nur noch die 2—10fache Menge der in den Kernen enthaltenen Kieselsäure vorlag. Ein analytischer Schalennachweis ließ sich hierauf nicht gründen. — Bei durch Wasserglas konservierten Eiern wurde festgestellt, daß Kieselsäure nicht in das Ei-Innere eindringt im Gegensatz zu Kalkeiern, bei denen im Innern eine Zunahme der Alkalität gefunden wurde. — Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure wurde in enger Anlehnung an die beschriebene Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Wasser und Mineralwasser[1]) vorgenommen. Bei den genannten Lebensmitteln wurde die Bestimmung in den Aschen ausgeführt. Die Aschen wurden mit 0,5 *g* Natriumcarbonat oder einer Mischung von Natrium- und Kaliumcarbonat geschmolzen, die Schmelzen mit doppelt destilliertem Wasser aufgenommen; nun wurde mit 1 *ccm* 50%iger Schwefelsäure angesäuert und dann mit 1 *g* $CaCO_3$, 0,25 *g* Na_2CO_3, 3 *ccm* Natriumphosphatlösung (18,6 *g* $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ in 200 *ccm*) und 3 *ccm* Calciumchloridlösung (20 *g* $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 100 *ccm*) versetzt. Dann wurde durch ein gehärtetes Filter filtriert, nachgewaschen und auf 50 *ccm* genau aufgefüllt. In dieser Lösung wurde die Molybdänfärbung erzeugt.

M. Krajčinović[2]) hat die Entbitterung der Sojabohne mit Hilfe der hämolytischen Reaktion verfolgt, da bei der Entbitterung auch die Saponine völlig entfernt werden. Nach den Versuchen des Verfassers kann die Entbitterung durch Digerierung mit heißem Wasser (75—100°) mit oder ohne Säurezusatz und auch mit gesättigtem Wasserdampf durchgeführt werden. Geschälte, wie ungeschälte Sojabohnen und auch rohes Mehl können entbittert werden. Der Saponinnachweis wurde in folgender Weise erbracht: 0,5 *g* Mehl wurden in einem Reagensglas mit 10 *ccm* physiologischer Kochsalzlösung durch Schütteln ausgelaugt. Nach 1 Stde. wurde ein Tropfen defibriniertes Rinderblut auf einen Objektträger gebracht und ein Tropfen des obigen Auszugs zugefügt. Bei Anwesenheit von Saponin kann dann unter dem Mikroskop beobachtet werden, daß die Blutkörperchen ihre unregelmäßige Form verlieren, bald vollkommen rund und gleich groß erscheinen. Das verwendete Blut muß vorher unter gleichen Versuchsbedingungen beobachtet werden.

A. C. Bose[3]) hat den Arsenikgehalt einer Reihe von indischen Lebensmitteln festgestellt: See- und Flußfische 0,004—0,050, Ziegen-(Kuh-)fleisch 0,004 (0,008), Ziegenleber 0,005, Kuhleber 0,018, Ziegennieren 0,019 Gran/lb, Kuhnieren Spuren. Samen- und Gemüsearten enthielten nur Spuren Arsenik.

---

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 1 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 391 (1935). — [3]) Indian Journ. med. Res. **22**, 697 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2897 (1935).

Den Nachweis und die Bestimmung von Microbin in Nahrungsmitteln nimmt B. Visintin[1]) in folgender Weise vor: Bei positivem Ausfall der Beilsteinschen Halogenprobe werden Weine und Säfte mit Schwefelsäure angesäuert und durch Schütteln mit 2—3 *ccm* Carrezscher Lösung (gleichen Teilen 15%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 30%iger Zinksulfatlösung) vom Eiweiß befreit. Das erhaltene Filtrat wird mit je 20 *ccm* Äther 2mal ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit 4 *ccm* Wasser gewaschen und dann in Silberschalen eingedampft. Bei Marmeladen und Konserven verwendet man als Ausgangslösung eine filtrierte Lösung 50 — 70. Der Ätherrückstand wird nunmehr in 2 *ccm* 30%iger Natronlauge gelöst und das Wasser verdampft. Man schmelzt jetzt 3—4 min, löst die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit 2 *ccm* Wasser gewaschen, in einer Porzellanschale verdampft und der Rückstand mit Millonschem Reagens betupft. Eine rote, später in Rotbraun übergehende Farbe zeigt Microbin an. Quantitativ ermittelt man das Microbin durch Titration des Chlorgehaltes nach Volhard in der Lösung der Schmelze.

Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung von Kupfer in Konserven und anderen Nahrungsmitteln haben N. S. Poluektoff und I. J. Ssoloweitschik[2]) ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Reaktion des Kupfers mit Pyridin und Ammoniumrhodanid, bei der sich eine im Wasser schwer lösliche Verbindung von der Formel $Cu(C_5H_5N)_2(CNS)_2$ bildet, die in Chloroform unter Grünfärbung löslich ist. Aus der Intensität der Grünfärbung wird auf den Kupfergehalt geschlossen. Eisen muß vorher durch Ammoniak entfernt werden.

Mit der Bestimmung des Bleis in Konserven[3]) haben sich H. J. Wichmann und P. A. Clifford[4]) befaßt. Die Verfasser halten die elektrolytische Bleibestimmung für die zuverlässigste Methode bei der Erfassung von 0,1—1,0 *mg* Pb in 100 *g* Substanz. Aus den Beleganalysen ergibt sich, daß der Fehler im Höchstfall 11% betrug, meist jedoch unter 5% lag. Hinsichtlich der Einzelheiten der Methode wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Trockensubstanz von pflanzlichen Produkten empfehlen A. Kling, E. Gelin und J. Demesse[5]). Die neue Methode wird in der Weise durchgeführt, daß man die Substanz mittels Bichromats und konz. Schwefelsäure oxydiert und die gebildete Kohlensäure in einer Gasmeßpipette auffängt. Die entstandene Kohlensäure steht in bestimmter Beziehung zur Trockensubstanz. Diese Beziehung legt man zunächst mit Hilfe von Kurven fest. — Die Verfasser verwenden als Ausgangsmenge die Anzahl Gramme der Substanz, die etwa 200—300 *ccm* CO_2 entwickeln. Diese Menge wird

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 148 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2897 (1935). — [2]) Problems Nutrit (russ.) **3**, 35 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3316 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **107**, 70 (1937). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 315 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3593 (1935). — [5]) Ann. falsific. **29**, 70 (1936).

in einem Kölbchen mit 45 *ccm* kalt gesättigter Kaliumdichromatlösung versetzt; auf das Kölbchen kommt ein senkrechter Kühler, der mit der Gasmeßpipette verbunden ist. Die Meßpipette ist mit Kochsalzlösung gefüllt. Sobald das Gleichgewicht eingestellt ist, gibt man durch einen neben dem Kühler angebrachten Tropftrichter 25 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erhitzt dann zum Sieden. Man unterbricht, sobald die abgeschiedene Kohlendioxydmenge nicht mehr zunimmt. Die Bestimmung nimmt etwa 12 min in Anspruch. Das Verfahren wurde mit Hilfe von Glucose nachgeprüft.

B. Lampe und R. Deplanque[1]) haben die Wasserbestimmung bei Kartoffelflocken dadurch beschleunigt, daß sie die Substanz in einem neuen elektrischen Trockenschrank von Cylinderform 1 Stde. bei 120° trocknen. Die erhaltenen Werte unterscheiden sich nur wenig von den nach 4stündigem Trocknen bei 105° erhaltenen Zahlen. Die gleichen Verfasser[2]) teilen auch eine Bestimmung der Schalenteile in Kartoffelflocken mit. Danach werden 10 *g* Kartoffelflocken, nicht zerkleinert, mit 200 *ccm* Wasser, das eine Temperatur von 60° hat, angeteigt. Unter öfterem Umrühren läßt man 15 min stehen und gibt dann durch ein Metallsieb, das 144 Maschen auf 1 *ccm* besitzt. Die Hauptmenge der Stärke wird in bestimmter Weise ausgewaschen und der Rückstand dann mit 250 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Salzsäure 60 min lang aufgeschlossen. Hierauf wird nochmals auf dem Sieb ausgewaschen, der Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Ungeschälte Kartoffelflocken des Handels enthielten 0,4—1,0% Schalen, entschälte Flocken 0,10—0,17%.

Zur Trockensubstanzbestimmung in Tomatenkonzentraten empfiehlt F. De Pirro[3]) folgende Arbeitsweise: Je 4 *g* Substanz werden in einer Petrischale gleichmäßig verstrichen und 7—8 Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Die Methode bietet absoluten Schutz gegen Zersetzung und liefert gegenüber anderen Methoden die höchsten Werte.

Eine abgekürzte Methode zur Bestimmung des Kochsalzes in Speisesenf beschreibt F. Th. van Voorst[4]). 5 *g* Speisesenf werden im 200 *ccm*-Kolben mit 100 *ccm* Wasser versetzt und mit 5 *ccm* n-Ferrocyankalium-Lösung und danach mit 5 *ccm* 2 n-Zinknitrat-Lösung geklärt. Nach dem Auffüllen wird filtriert. 150 *ccm* Filtrat werden mit 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitrat-Lösung aufgekocht; nach dem Abkühlen wird der Silberüberschuß nach Volhard zurücktitriert. 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung entspricht 0,156% Kochsalz.

Mit dem Einfluß der Fütterung von Küchenabfällen auf die Qualität des Speckes haben sich S. Schmidt-Nielsen und C. F. Pettersen[5]) befaßt. Bei Fütterung von Abfällen, die Heringe

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 357 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 911 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 300 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 911 (1936). — [3]) Ind. ital. Conserve aliment. **10**, 45 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 146 (1935). — [4]) Chem. Weekbl. **32**, 498 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3719 (1935). — [5]) Norges Tekn. Høiskole. Avhandl. til 25 Års Jubileet 1935, S. 787; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 913 (1936).

und andere Fische enthalten, treten hoch ungesättigte Fettsäuren marinen Ursprungs in den Speck über, was aus der Erhöhung der Polybromidzahl von 0,29 auf 2,36 und aus der Erhöhung der Differenz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl von 8,9 auf 15,4 hervorgeht. Dieser hoch ungesättigte Fettsäuren enthaltende Speck gilt als minderwertig. Eine Besserung der Speckqualität kann erwartet werden durch eine vorübergehende Abmagerung während des Mästens. Hierbei werden die stark ungesättigten Fettsäuren resorbiert.

Neue Hinweise zur Bestimmung von Magnesium und Eisen in Lebensmitteln gibt J. Lavollay[1]). Das von ihm angegebene Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit von Magnesium-Oxychinolinat in alkalischem Alkohol. Die Magnesiumverbindung wird dann in Salzsäure gelöst und das Oxychinolin titriert. Die als Mikrobestimmung ausgebaute Eisenbestimmung beruht auf der Löslichkeit des Ferri-Oxychinolates in alkalischem Alkohol und die Erfassung der Färbung nach Ammoniakzusatz. Die gefärbte Lösung eignet sich sehr gut zu colorimetrischen Bestimmungen.

G. N. Thomis[2]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Piperazin in handelsüblichen, diesen Stoff enthaltenden Brausepulvern. Weinsäure, Citronensäure, Natriumbicarbonat und Zucker stören dabei nicht. Die zu untersuchende Probe wird mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung gegen Kongorot sauer reagiert. Darauf setzt man gesättigte (1,2%ige) Pikrinsäurelösung zu und erwärmt kurz. Am nächsten Tag wird das Pikrat abfiltriert, mit 95%igem Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° wird gewogen. Die Methode eignet sich auch zur Reinheitskontrolle von Piperazinpräparaten des Handels. Es empfiehlt sich hierbei jedoch, die Base in das Hydrochlorid überzuführen und in diesem den Gehalt an wasserfreier Base zu ermitteln.

J. S. Clayton und R. K. Larmour[3]) empfehlen folgende vergleichende Farbprobe auf Cumarin und Melilotsäure in Melilotusarten: 40 *ccm* Alkoholauszug aus der Pflanze werden nach Zusatz von 2,5 *ccm* 1,1%iger Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbad nahezu zum Sieden erhitzt, um das Gleichgewicht zwischen Lacton- und Säureform des Cumarins herzustellen. Nach langsamem Erkalten gibt man 5 *ccm* Diazoniumlösung, die aus p-Nitranilin, Salzsäure und Natriumnitrit bereitet wird, hinzu, füllt auf 50 *ccm* mit Wasser auf und läßt 30 min stehen. Die entstehende carminähnliche, der Cumarin-Konzentration proportionale Farbe wird gemessen.

Florentin und Munch[4]) berichten über den Nachweis von bromhaltigen Konservierungsmitteln, die in letzter Zeit mehrfach in Lebensmitteln, besonders in Wein, Traubensäften und Fruchtsäften beobachtet worden sind. Die Verfasser verfahren so, daß sie

[1]) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris (1934) Commun. **2** (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2853 (1936). — [2]) Praktika **10**, 319 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3234 (1936). — [3]) Canad. Journ. Res. **13**, 89 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1334 (1936). — [4]) Ann. falsific. **29**, 104 (1936).

20—200 *ccm* Wein oder dergl. 3—4mal erschöpfend mit Äther ausschütteln, wozu sie 50—250 *ccm* Lösungsmittel benötigen. Der Äther wird abgegossen, durch ein trockenes Filter filtriert und in einer Schale, in die man vorher 1—2 *ccm* destilliertes Wasser gegeben hat, auf dem Wasserbad verdunstet. Man setzt dann zu der übrigbleibenden Lösung etwas reine bromfreie Magnesia zu und trocknet auf dem Wasserbad oder über kleiner Flamme ein. Der Rückstand wird dann 2—3mal mit einigen *ccm* siedendem Wasser behandelt. In der wäßrigen Lösung weist man das Brom mit Hilfe von fuchsinschwefliger Säure oder mittels der Reaktion von Fr. L. Hahn[1]), die auf der Bromierung von Fluorescin beruht, nach. Mit Hilfe der ersten Reaktion sind noch 0,5 *mg* organisch gebundenes Brom im Liter Wein nachweisbar. Die Hahnsche Reaktion gestattet noch den Nachweis von 0,1 *mg* im Liter. Ein Blindversuch ist stets nebenher auszuführen. Anorganisch gebundenes Brom wird nach der Methode nicht erfaßt. R. Strohecker.

Zucker. Zur Bestimmung des Aschengehaltes in Rohzuckern, Zwischenprodukten und Melassen wird allgemein das Verfahren der konduktometrischen Messung empfohlen. E. Saillard und R. Saunier[2]) haben bei Melassen Werte gefunden, die mit denen der Schwefelsäureveraschung übereinstimmen. Desgleichen befürwortet J. Pucherna[3]) das konduktometrische Verfahren zur Bestimmung der Asche in Rohzucker.

Den Einfluß der Temperatur auf die durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen Werte hat J. G. Davies[4]) untersucht. Messungen bei 35° zeigen ein Anwachsen der konduktometrischen Werte, wodurch Änderungen in der Zusammensetzung der Asche noch deutlicher in Erscheinung treten, so daß hier die bekannten Berechnungsformeln nicht benutzt werden können. Die für die Tropen am besten geeignete Temperatur von 35° erfordert bei Ausführung der Messungen für jede einzelne Fabrik besondere Formeln für die Berechnung des Aschengehaltes in Endmassen.

Über die Bewertung von Rohzucker nach dem Rendement hat V. Kořán[5]) ein Nomogramm aufgestellt, da das Aschenrendement nicht den wirklichen Wert des Rohzuckers erfaßt. Kořán empfiehlt die Berechnung eines auf experimentellem Zentrifugieren (Abschleudern des Sirups vom Rohzucker) gegründeten Rendements, das den bei der trockenen Vorreinigung gewonnenen Ablauf als technische Melasse betrachtet. Auch Otto Meyer[6]) ist der Ansicht, daß der Aschegehalt der Rohzucker in keinem bestimmten Verhältnis zur Polarisation steht.

[1]) Compt. rend. **197**, 245 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934). — [2]) Compt. rend. **196**, 2026 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14) 175 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2882 (1933). — [4]) Intern. Sugar Journ. **35**, 472 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1571 (1934). — [5]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14) 198, 206 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3137 (1933). — [6]) Deutsch. Zuckerind. **58**, 867 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 781 (1934).

Für die praktische Berechnung der Melassemengen hat die schnelle konduktometrische Aschenbestimmung von Dicksaft und Melasse einen bedeutenden Wert, wie A. Dolinek[1]) durch Berechnungen aus der Praxis festgestellt hat. Durch Benutzung des Rendementwertes des Polarisationszuckers (100 Rendement/Polarisation) zur Ableitung der Berechnungsformel der Melasse für Kontrollzwecke läßt sich, im Zusammenhang mit der Qualität der Reinigungs- und Nachproduktarbeit, leicht die Ursache der Bildung von Melassemengen aufklären.

K. Smoleński und T. Pietrzykowski[2]) geben in der Voraussetzung, daß die Asche der Weißzucker die gleiche Leitfähigkeit wie die der Asche der Melasse hat, Tabellen und Kurven an, nach denen man auf Grund der spezifischen Leitfähigkeit (λ_0) der Lösungen den Aschegehalt der Zucker (Pp) berechnen kann, wenn die Zuckerkonzentration der Lösung $p = 10/100$ *ccm* ist. Bei Anwendung von konzentrierteren Lösungen von 20 *g*/100 *ccm* wendet man die Formel $Pp = 1/160\ \lambda_0 \cdot 10^5$ an.

D. C. Jackson[3]) empfiehlt an Stelle der Brixspindel das Refraktometer zur annähernden Bestimmung der wahren Trockensubstanz von Lösungen, da die Anwesenheit ungelöster suspendierter Substanzen dabei nicht stört. Seine Versuche hat Jackson mit den verschiedensten Rohsäften, Füllmassen und Melassen ausgeführt.

Was die Polarisation von Zuckerlösungen anbetrifft, so berichtet F. W. Zerban[4]) über Vorschläge der Internationalen Kommission für einheitliche Zuckeruntersuchungsmethoden. Nach diesen Vorschlägen soll zur Ausführung der einfachen Polarisation entweder das ganze Normalgewicht für 100 *ccm* oder ein Vielfaches oder ein Teil davon auf das entsprechende Volumen verwendet werden. Als Klärungs- und Entfärbungsmittel sind Knochenkohle und Entfärbungspulver verboten, es soll nur Bleiacetat, Hornes trockenes Bleiacetat, oder salzfreie Alaunlösung verwendet werden. Nach Auffüllen zur Marke und Austrocknen des Flaschenhalses mit Filtrierpapier bringt man die gut durchgeschüttelte Zuckerlösung auf ein lufttrockenes schnell laufendes Filter und bedeckt mit einem Uhrglas. Vom Filtrat verwirft man die ersten 25 *ccm* und benutzt nur den vollkommen klaren Rest für die Polarisation. Die Blei- und Alaunlösungen gibt man vor dem Auffüllen zur Marke zu, das Hornesche trockene Bleiacetat erst nachher.

F. W. Zerban und C. A. Gamble[5]) berichten über vergleichende Versuche der polarimetrischen Saccharosebestimmung mit Invertase oder durch Inversion bei 60° nach der Methode von R. Jackson und Clara I. Gillis[6]) sowie durch Inversion bei 67—69,5° nach A. Herzfeld. Die Abweichungen vom Invertaseverfahren ent-

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14) 135 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2010 (1933). — [2]) Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w Iatach. 1928—1931, S. 552; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2882 (1933). — [3]) Facts about Sugar **27**, 486 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 857 (1933). — [4]) Facts about Sugar **28**, 138 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 144 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 34 (1933). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 298 (1928).

stehen durch die Anwesenheit von Reversions- und Aminoverbindungen, was bei der Inversion nach Herzfeld am stärksten in Erscheinung tritt.

C. J. de Wolff[1]) gibt die Beschreibung einer Methode zur genauen Bestimmung der Niederschlagskorrektion, da er die Genauigkeit der bisherigen Verfahren sowie auch die Zuverlässigkeit der Horneschen Trockenklärung bestreitet. de Wolff fand, daß die Volumenzunahme bei Verwendung der zur völligen Klärung erforderlichen Menge des Klärmittels proportional der zugefügten Bleiessigmenge ist und sich für Bleiessig mit 40% PbO zu 0,33 und für Bleiessig mit 30% PbO zu 0,37 errechnet. Werden diese Faktoren berücksichtigt, so kann man die nasse Klärung an Stelle der trockenen anwenden.

Da durch Beschluß der 8. Versammlung der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung der Hundertpunkt des Polarimeters geändert worden ist, so können, nach W. Paar[2]), in Zukunft in der Zuckerindustrie verschiedene Skalen mit den zugehörigen Normalgewichten benutzt werden. Die in Deutschland gebräuchliche Skala nach Herzfeld-Schönrock erfordert ein Normalgewicht von 26 *g*. Bei der neuen Zuckerskala, bei der 99,9° Herzfeld = 100° sind, muß man ein Normalgewicht von 25,974 *g* anwenden. Um bei der Polarisation nach der Meßmethode richtige Werte zu erhalten, hat Paar eine Tabelle ausgearbeitet, die es ermöglicht, durch entsprechende Korrekturen für die verschiedenen Skalen und Normalgewichte die richtigen Werte zu errechnen.

G. Buogo[3]) gibt Berechnungen der Clergetschen Formel für die verschiedenen Saccharimetertypen, mit deren Hilfe man polarimetrische Glucosebestimmungen in Sirupen ausführen kann. Nur bei hohen Dextringehalten sind besondere Maßnahmen erforderlich, die in der Originalarbeit genau mitgeteilt werden.

Durch direkte Polarisation ist es nach G. G. Kindt[4]) möglich, den Zuckergehalt in Melassen zu bestimmen. Die Werte liegen aber um 2% niedriger, als bei der Zuckerbestimmung nach Fehling. Da die Polarisation nach der Vergärung des Zuckers praktisch die gleichen Werte gibt, wie die vorher festgestellte Differenz, so beruht diese auf der Gegenwart optisch aktiver Nichtzucker, die aber, wie Kindt nachweisen kann, nicht zu den Aminosäuren gehören.

Eine Methode zur optischen Untersuchung von Zuckerrübenprodukten haben S. J. Osborn und J. H. Zisch[5]) ausgearbeitet. Sie bezeichnen die Methode als doppelte Säuremethode; das Verfahren ähnelt der von H. S. Paine und R. T. Balch[6]) ausgearbeiteten Methode, die auf der Anwendung von Enzymen beruht. Die Säuremethode ist aber

---

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 475 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3061 (1934). — [2]) Deutsch. Zuckerind. **58**, 743 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3207 (1933). — [3]) Ind. ital. Conserve aliment. **9**, 35 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2990 (1934). — [4]) Ind. saccarif. ital. **26**, 50 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3638 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 193 (1934). — [6]) Ind. Eng. Chem. **17**, 240 (1925).

einfacher, gibt anscheinend gute Werte und ermöglicht auch die Bestimmung der optisch aktiven Nichtzuckerstoffe. Man versetzt 130 *g* des Musters mit basischem Bleiacetat, entfernt den gebildeten Schaum im Vakuum und durch Zugabe von Äther oder Amylalkohol, füllt die Lösung auf 500 *ccm* auf und filtriert. Das Filtrat entbleit man mit wenig Ammoniumdihydrophosphat, filtriert und polarisiert im 200 *mm*-Rohr (erste Polarisation), dann erhitzt man 50 *ccm* des Filtrats mit 15 *ccm* Wasser im Wasserbad auf 68—69°, gibt 10 *ccm* Salzsäure (D 1,029) zu und läßt 2 Stunden zur Abkühlung stehen. Man füllt bei 20° auf 100 *ccm* auf, filtriert und polarisiert im 400 *mm*-Rohr (zweite Polarisation). Weiterhin gibt man Methylrot zum Filtrat, neutralisiert dasselbe vorsichtig unter Umschwenken mit 6,34 n-Ammoniakflüssigkeit und gibt dann 1 *ccm* Ammoniaklösung im Überschuß zu, füllt bei 20° auf 100 *ccm* auf und polarisiert im 400 *mm*-Rohr (dritte Polarisation).

Den Gehalt an Nichtzuckerstoffen, Saccharose und Raffinose kann man nach einer in der Arbeit mitgeteilten Formel errechnen, zu deren Anwendung auch die der Arbeit beigegebene Korrektionstabelle für die Neutralisation erforderlich ist.

Zur Bestimmung der Zuckerbildung von Mehlen hat H. C. Gore[1]) eine polarimetrische Methode ausgearbeitet. 25 *g* Mehl werden mit einem Phosphatgemisch vom p_H-Wert 5,288 1 Stde. unter häufigem Durchmischen bei 37° gehalten. Nach Abkühlung in Eiswasser auf 20° erfolgt Zusatz von 7,5 *ccm* Natriumwolframatlösung (15 *g* in 100 *ccm*), dann nach Durchmischung ein weiterer Zusatz von 1 *ccm* Schwefelsäure, worauf unverzüglich filtriert und innerhalb 30 min nach Zugabe der Schwefelsäure polarisiert wird. Nebenbei erfolgt eine Kontrollbestimmung in gleicher Weise nur unter Anwendung von Wasser an Stelle des Phosphatgemisches. Das Verfahren liefert von der Kupferreduktion teilweise abweichende Ergebnisse, ist aber geeignet zur Unterscheidung der zuckerbildenden Kraft verschiedener Mehle und Backzutaten.

E. Naehring[2]) verwendet bei der Untersuchung der Zwischenprodukte in der Zuckerindustrie die Analysenquarzlampe, die auch bei der Untersuchung von Trockenprodukten verwendet werden kann. Lösungen von chemisch reinem Zucker bleiben unter derselben vollkommen dunkel und der das Leuchten verursachende Stoff findet sich am meisten in der Melasse, weshalb auch die Intensität der Luminescenz von Dünnsaft zur Melasse ansteigt. Die Analysenquarzlampe läßt sich auch zur Typenbewertung bei der Rohzuckerausbeute verwenden sowie auch zur Beurteilung des Grades und der Gleichmäßigkeit des Trocknens bei Rüben und Schnitzeln.

Zur Charakterisierung der Farbe in Zuckerlösungen haben E. Landt und H. Witte[3]) das Stufenphotometer von Zeiss benutzt.

---

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 403 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2913 (1933). — [2]) Deutsch. Zuckerind. **57**, 1007 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 857 (1933). — [3]) Ztschrft. Ver. deutsch. Zuckerind. **84**, 450 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2914 (1934).

Zur hydrolytischen Stärkebestimmung eignet sich nach A. P. Schulz und G. Steinhoff[1]) eine $2^1/_2$stündige Erhitzung von 1 *g* Substanz mit 75 *ccm* n-Salzsäure und mit anschließender Titration des Zuckers. Die Hydrolysierung von Dextrin kann auf dieselbe Weise geschehen, dauert aber 3 Stdn. Man kann auch die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzen, doch hydrolysiert die letztere langsamer.

Zur Analyse von Stärkesirup gibt G. Steinhoff[2]) eine Methode zur Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin nebeneinander an. Man gibt von einer Mischung von 8,75 *g* Sirup und 500 *ccm* Wasser je 10 *ccm* in zwei Erlenmeyer-Kolben von 200 *ccm* und setzt zu dem einen 10 *ccm* Fehlinglösung I, 20 *ccm* 50%ige Natriumacetatlösung und 10 *ccm* Wasser (Versuch I); zum zweiten fügt man je 10 *ccm* Fehlinglösung I und II und 20 *ccm* Wasser hinzu (Versuch II). Außerdem werden 50 *ccm* der Ausgangslösung nach Zugabe von 25 *ccm* 3 n-Salzsäure $2^1/_2$ Stdn. im siedenden Wasserbad hydrolysiert, mit Lauge neutralisiert, auf 100 *ccm* aufgefüllt und von der Flüssigkeit 20 *ccm* ebenfalls mit je 10 *ccm* Fehlinglösung I und II sowie 10 *ccm* Wasser gemischt (Versuch III). Alle drei Kolben stellt man auf 20 min in ein siedendes Wasserbad und titriert das ausgeschiedene Kupferoxydul jodometrisch nach einer im Original beschriebenen Vorschrift. Versuch I ergibt die gefundene Menge Glucose, Versuch II Glucose + Maltose und Versuch III die Menge Gesamtzucker als Glucose nach den im Original angegebenen Tabellen und Kurven.

Zur Ermittlung des optimalen Punktes bei der Endsaturation haben O. Spengler und St. Böttger[3]) eine Methylrotprobe ausgearbeitet, nach der das im optimalen Punkt vorhandene Alkalicarbonat zunächst mit Phenolphthalein und dann mit Methylrot titriert wird. Der optimale Punkt wird dabei erreicht, wenn in derselben vorgelegten Probe die gleiche Anzahl *ccm* Säure in der ersten Stufe bis zum Phenolphthaleinumschlag verbraucht wird wie in der darauffolgenden zweiten Stufe mit Methylrot. Die wahre optimale Alkalität und die Höhe der Pufferung sind für die Saftentkalkung allein maßgebend, können jedoch bei gleich großer scheinbarer optimaler Alkalität verschieden sein. Zur Bestimmung dieser scheinbaren Alkalität titriert man im optimal saturierten Saft zuerst eine Probe gegen Phenolphthalein ohne Zugabe von Bariumchlorid (Gesamttitration) und dann eine zweite nach Ausfällung des Alkalicarbonats mit Bariumchlorid und ermittelt so die alkalische Pufferungssubstanz; die Differenz beider Titrationen ergibt die wahre optimale Alkalicarbonat-Alkalität.

Um das Entfärbungsvermögen von Spodium (Knochenkohle) festzustellen, geben K. Šandera und A. Mirčev[4]) eine

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **56**, 63 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3806 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **56**, 64 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I,3638 (1933). — [3]) Ztschrft. Ver. deutsch. Zuckerind. **83**, 11 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2618 (1933). — [4]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **58**, (15) 177 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3137 (1934).

genaue Methode an sowie eine Beschreibung der zur Ausführung notwendigen Apparatur. Dieselben Verfasser[1]) haben Vergleiche zwischen den Ergebnissen der Laboratoriumsmethoden und denen der Fabrikpraxis in bezug auf die Affinierbarkeit angestellt, wobei sie keine absolute Parallelität zwischen beiden feststellen konnten.

J. Vasatko und D. Panzer[2]) geben eine kurze Beschreibung der von Hornig angegebenen Meßapparatur und Methode, nach der man aus der elektrischen Leitfähigkeit den augenblicklichen Stand des Kochprozesses ersehen kann.

G. Gollnow[3]) gibt Beschreibungen und Abbildungen der zu der modernen Betriebskontrolle in Zuckerfabriken notwendigen und am häufigsten gebrauchten Apparate, wie die einer Rübenreibmaschine, eines technischen Potentiometers mit p_H-Ablesung und eines Apparates zur Beobachtung der Krystallbildung beim Kochprozeß.

Tabellen über die Reduktionswerte von reiner d-Fructose bei verschiedenen Zuckerkonzentrationen und Temperaturen haben R. F. Jackson und J. A. Mathews[4]) zusammengestellt. Sie geben auch vereinfachte Berechnungen zur schnellen Fruchtzuckerbestimmung in Zuckermischungen an. Zusammen mit W. D. Chase[5]) haben sie diese Versuche auch auf technische Gemische ausgedehnt, wobei sie gefunden haben, daß zur Hydrolyse der Polysaccharide ein halbstündiges Erhitzen auf 80° mit 0,14 n-Salzsäure ausreicht. Zur Fructosebestimmung ermittelt man entweder den Gesamtzucker nach J. H. Lane und L. Eynon[6]) und die Fructose nach dem modifizierten Verfahren von L. Nyns[7]) oder man bestimmt den Gesamtzucker nach Lane und Eynon und polarisiert unter Beobachtung des Temperaturkoeffizienten. Bei diesen Ausführungsweisen erhält man Werte für R (Verhältnis von Fructose zu Gesamtzucker). Bei der zweiten Methode berechnet man nach der Mathewsformel: R = F (P . T D), in der P = Polarisation, T = Lane-Eynon-Titer, D = Verdünnungsverhältnis der Polarisationslösung zur Titrationslösung ist. Auf die in der Originalarbeit angegebenen Tabellen und Verdünnungsverhältnisse kann hier nur hingewiesen werden.

Zur Bestimmung von Dextrin, Maltose und Dextrose in Maissirup geben W. R. Fetzer, J. W. Evans und J. B. Longenecker[8]) eine Methode an. Die Bestimmung des Dextrins beruht darauf, daß die Drehung bei der Hydrolyse mit einem besonderen Malzauszug um 1° zurückgeht. Bei der Untersuchung stellen die Verfasser a) den Wassergehalt durch Destillation mit Toluol, b) die Proteine nach Kjeldahl, c) die Asche durch Veraschen in einem Quarztiegel und Glühen im Muffel-

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ **58**, (15) 357 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1697 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **58**, (15) 86 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 781 (1934). — [3]) Chem. Ztg. **57**, 825 (1933). — [4]) Bureau Standards Journ. Research Paper **8**, 403 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1005 (1932). — [5]) Bureau Standards Journ. Research Paper **9**, 597 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3253 (1933). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 307 (1928). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **78**, 146 (1929). — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 81 (1933).

ofen und d) die Reinheit fest. Als Reinheitsgrad bezeichnen sie den Gehalt an Maltose und Dextrose und ermitteln ihn, indem sie zuerst die Titration nach Lane und Eynon anwenden, zu der sie eine Fehlingsche Lösung benutzen, die gegen eine 1%ige Dextroselösung so gestellt ist, daß 25 *ccm* 12,02 *ccm* der Dextroselösung entsprechen. Dabei benutzen sie auch den von Lane und Eynon angegebenen Faktor 0,606. Außerdem werden noch zwei Einwagen in Wasser gelöst und wie üblich polarisiert. Aus der Polarisation und dem Gehalt an festen Kohlenhydraten berechnen sie die spezifische Drehung. Zur Dextrinbestimmung dient ein Malzauszug, der in nachstehender Weise hergestellt wird: 187,5 *g* Malz übergießt man in einem Kolben mit soviel Wasser, daß das Malz damit bedeckt ist, und stellt auf 1 Stde. in ein Wasserbad von 15,6° C. Darauf filtriert man, gießt so lange zurück, bis das Filtrat klar abläuft, gibt es in einen 250 *ccm*-Meßkolben, gießt noch Wasser durchs Filter, bis das Filtrat fast die Marke erreicht, und füllt auf. Von der Probe werden Emal je 25 *g* in Gefäße abgewogen und in je 20 *ccm* Malzauszug unter 2rwärmen auf 37,8° gelöst, dann in Kolben gebracht; die Gefäße werden mit je 20 *ccm* Malzauszug und je 10 *ccm* Wasser nachgespült. In einen dritten Kolben gibt man 50 *ccm* Malzauszug; nun stellt man alle drei Kolben auf 8 Stdn. in ein Wasserbad von 62,8—64,4° und dann auf 30 min in strömenden Dampf, wobei alle Proteinstoffe koagulieren. Hierauf kühlt man ab, filtriert, füllt die beiden Proben auf 250 *ccm* und den Malzauszug auf 100 *ccm* auf und polarisiert alle drei Versuche wie üblich. $^2/_5$ der Ablesung des reinen Malzauszuges sind von der Ablesung der beiden Sirupproben abzuziehen, wenn man die nicht drehenden Substanzen erhalten will. Diese Summe entspricht dem Dextringehalt in 10 *g* Maissirup.

Zur Bestimmung der gesamten reduzierenden Zucker in Rohrrohzuckern haben F. W. Zerban und M. H. Wiley[1]) die Lösung nach H. Ost[2]) benutzt, bei der jedoch ebenfalls das Kupfercarbonat von der Saccharose mit reduziert wird, da die Untersuchungsobjekte wenig Glucose und Fructose enthalten. Zerban und Wiley benutzen sowohl die Methode nach J. H. Lane und L. Eynon[3]), als auch das von R. F. Jackson und J. A. Mathews[4]) (s. o.) abgeänderte Verfahren nach L. Nyns[5]). Die erhaltenen Werte können nur mit Hilfe einer Korrektionstabelle, die den Einfluß verschiedener Mengen Glucose und Fructose berücksichtigt, ausgewertet werden.

Über die „Müllersche Lösung" berichtet G. Bruhns[6]). Als Müllersche Lösung wird eine Fehlingsche Lösung mit Zusatz von Natriumcarbonat an Stelle von Natriumhydroxyd verwendet, wodurch mit reiner Saccharose keine Kupferausscheidung stattfindet. Zur Erzielung einer leichten Filtration gibt man nach der Reduktion Calciumchlorid zu, wodurch auch das Durchlaufen des ausgeschiedenen Kupfer-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 354 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **29**, 637 (1890). — [3]) a. a. O. — [4]) Bureau Standards Journ. Research, Paper **8**, 403 (1932). — [5]) a. a. O. — [6]) Ztschrft. Ver. deutsch. Zuckerind. **82**, 898 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1444 (1933).

oxyduls verhindert wird. Bruhns hat die Verwendung dieser Lösung für die Zwecke der Zuckerindustrie mit folgendem Ergebnis untersucht: Die Herstellung und Aufbewahrung der Lösung ist einfacher und ihre Haltbarkeit in gemischtem Zustand sehr viel größer als die der Soxhletschen. Auch ist das fein verteilte Kupferoxydul zur jodometrischen Bestimmung geeignet. Ebenso ist ein Mehr oder Weniger an Saccharose in der Kochmischung nur dann von Bedeutung, wenn es sich um ganz geringe Mengen Invertzucker handelt. Beträgt die Menge Saccharose weniger als 2 *g* für 20 *ccm* Müllersche Lösung, so kann ihre Reduktion fast immer vernachlässigt werden. Allerdings ist die Kupferausscheidung durch Invertzucker, Glucose und Fructose bei dieser Lösung erheblich höher als bei der Soxhletschen, doch werden Glucose und Invertzucker langsamer von ihr angegriffen. Auch für die Bestimmung von Fructose eignet sich die Müllersche Lösung. Als vorteilhaft erweist sich die Messung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls mit Jod bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen Invertzucker (Rohzucker und Raffinaden), bei der man auch mit 3 min Kochdauer auskommt.

Über die Einstellung von Fehlingscher Lösung haben A. E. Case und W. J. Price[1]) vergleichende Versuche nach der Vorschrift von A. R. Ling[2]) und nach den Angaben von Lane und Eynon angestellt. Ein Vergleich des Reduktionsvermögens der Ling-Lösung ergab im geschlossenen Kolben einen niedrigeren Wert (24,4 *ccm* Fehling-Lösung) gegenüber der Lane- und Eynon-Methode in offenen Gefäßen (26,2 *ccm* Fehling-Lösung).

Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker schlägt C. Giorgio[3]) vor. Zu ihr braucht man folgende drei Lösungen: 1) eine Lösung von 69,238 *g* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ i *l*, 2) eine Lösung von vier Teilen Glycerin und einem Teil Wasser und 3) n-Lauge.

Man mischt zur Ausführung 30 *ccm* Lösung (1) und 20 *ccm* Lösung (2) und läßt vorsichtig 40 *ccm* Lösung (3) zufließen, schwenkt um und gibt noch 50 *ccm* Wasser hinzu. Dann erhitzt man auf einer Asbestplatte zum Sieden, gibt 25 *ccm* der höchstens 1%igen Zuckerlösung zu und kocht genau 2 min lang, entfernt die Flamme und setzt auf einmal 55 *ccm* kaltes Wasser zu. Jetzt bringt man die Lösung unter Nachspülen in einen 250 *ccm*-Meßkolben, kühlt unter fließendem Wasser ohne umzuschütteln, füllt auf und filtriert durch ein dichtes 11 *cm*-Filter. 150 *ccm* des Filtrates titriert man mit 0,5 n-Schwefelsäure nach Zusatz von 2 *ccm* einer 1%igen Kongorotlösung. Der Zuckergehalt wird danach berechnet, daß bei der Fällung des Kupferoxyduls eine äquivalente Menge Natronlauge verbraucht wird. Der Arbeit ist eine Tabelle beigegeben, aus der man die Anzahl *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure entnehmen kann, die bei der Rücktitration Glucosemengen von 1 *cg* bis 25 *cg* entsprechen.

Über die Verwendung von Indikatoren bei der Bestimmung

[1]) Journ. Inst. Brewing **39** ([N. S.] 30), 36 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1978 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 463 (1928). — [3]) Ind. Ital. Conserve aliment. **9**, 100 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 156 (1934).

reduzierender Zucker gibt I. Napoli[1]) an, daß sich ebenso wie Kaliumferrocyanid und Methylenblau auch Nitroprussidnatrium und andere Farbstoffe verwenden lassen. Geringe Mengen Dextrin beeinflussen dabei die Ergebnisse nicht.

S. W. Cole[2]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker durch direkte Titration mit siedender alkalischer Ferricyanidlösung, die eine Spur Methylenblau enthält. Auch beschreibt Cole eine Methode zur Ermittelung des Maltose- und Glucosegehaltes in Mischungen beider Zucker.

P. Guarnieri[3]) benutzt zur Klärung von Zuckerlösungen eine 25%ige Zinksulfatlösung und eine 15%ige Kaliumferrocyanidlösung. Von der ersteren gibt er auf 50 *ccm* der Zuckerlösung 2 *ccm* und dann 3 *ccm* der Ferrocyanidlösung. Das Filtrat soll dabei dauernd klar bleiben, sich nicht zersetzen und zu allen anderen chemischen und polarimetrischen Bestimmungen geeignet bleiben. Zur Bestimmung reduzierender Zucker mischt man in einer Porzellanschale eine gemessene Menge Fehlingscher Lösung mit 20 *ccm* einer Mischung aus gleichen Teilen 10%iger Kaliumferrocyanidlösung und 0,1%iger Methylenblaulösung. Indem man diese Lösung in schwachem Sieden erhält, läßt man die Zuckerlösung tropfenweise bis zum Verschwinden der Blaufärbung einfließen. Der Gehalt der Zuckerlösung soll etwa 1% betragen.

Zur schnellen Invertzuckerbestimmung in Rohzuckern empfiehlt A. Dolinek[4]) eine Methode, die auf der Reduktion von Ferricyankalium und Methylenblau in alkalischer Lösung beruht. Das Verfahren gibt annähernde Werte und dient zur schnellen Orientierung in der Raffineriepraxis.

Eine ähnliche Schnellmethode hat P. Pavlas[5]) ausgearbeitet, doch wird bei ihr nur Methylenblau als Indikator verwendet, dessen Reduktion einen bestimmten zeitlichen Verlauf nimmt und vom Invertzuckergehalt abhängig ist.

Um die bei der jodometrischen Invertzuckerbestimmung störenden Verunreinigungen zu oxydieren, empfehlen R. Ofner und I. Gracko[6]) die Zugabe von 5 *ccm* einer 0,032 n-Jodlösung für je 10 *g* Rohzucker vor der Bestimmung. Die Nachteile der zur Verbesserung der Methode nach A. Herzfeld[7]) vorgeschlagenen Modifikationen, die auf einer Regulierung der Siededauer beruhen[8]), bestehen vor allem auf der Anwendung einer stark alkalischen Kupferlösung und auf dem Gehalt der in Fabriks-

[1]) Giorn. di Chim. ind. ed appl. **15**, 125 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3989 (1933). — [2]) Biochemical Journ. **27**, 723 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 736 (1934). — [3]) Atti Congresso naz. Chim. pura appl. **4**, 727 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2010 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14), 190 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2882 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14), 272 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 4059 (1933). — [6]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14), 125 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2010 (1933). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **78**, 152 (1929). — [8]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **58**, (15) 33 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3494 (1933).

produkten enthaltenen kolloidal gelösten Stoffe. Aus diesem Grund empfiehlt R. Ofner[1]) sein direktes jodometrisches Verfahren. Die dabei anzuwendende Kupferlösung stellt man sich durch Auflösen von 5 *g* Kupfersulfat, 10 *g* trockenem Natriumcarbonat, 300 *g* Seignettesalz und 50 *g* krystallisiertem sekundären Natriumphosphat zum Liter her, schüttelt sie mit aktiver Kohle und filtriert. Außerdem braucht man noch eine 0,032 n-Jodlösung (2,05 *g* Jod + 10 *g* jodatfreies Kaliumjodid in 500 *ccm* Wasser) und eine 0,032 n-Thiosulfatlösung, die gegen die Jodlösung eingestellt ist. Man löst in einem Erlenmeyer-Kolben 10 *g* Zucker in 30 *ccm* Wasser und 50 *ccm* der Kupferlösung, setzt 5 *ccm* der Jodlösung sowie einige Stücke Bimsstein zu, erhitzt zum Sieden, läßt genau 5 min sieden und kühlt schnell ab. Dann gibt man 15 *ccm* Salzsäure und noch 10—20 *ccm* der 0,032 n-Jodlösung zu, mischt und läßt 2 min unter Umschwenken stehen. Hierauf setzt man 5 *ccm* Stärkelösung (2,5 *g* lösliche Stärke, 10 *mg* HgJ in 500 *ccm* Wasser) hinzu und titriert mit der 0,032 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Differenz zwischen den nach dem Kochen zugesetzten *ccm* Jodlösung und der Anzahl der verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung ergibt direkt den Invertzucker (1 *ccm* 0,032 n-Jodlösung = 1 *mg* Invertzucker). Beträgt der Invertzuckergehalt mehr als 0,15%, so gibt man für je 1 *g* Substanz 0,5 *ccm* der Jodlösung und bei Melassen je 1 *ccm* der Jodlösung für 1 *g* Substanz zu. Melassen müssen vorher gereinigt werden und sind bei der Untersuchung 7 min zu kochen.

Auch J. Vondrák[2]) hat sich mit den Erscheinungen der Überhitzung bei der Bestimmung des Invertzuckers neben Saccharose nach Herzfeld beschäftigt und schlägt neue Tabellen sowie die Zugabe von Mitteln vor, die einer Überhitzung vorbeugen. Auf diese Weise soll die Reduktion der Saccharose verhindert werden.

Nach O. Spengler und W. Meyer[3]) läßt sich die Invertzuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung bei Anwendung von Temperaturen, die zwischen 60—70° liegen, einwandfrei ausführen, da die Reduktion der Saccharose dabei = 0 ist. Als Optimum ergab sich eine Temperatur von 58—60° und eine Einwirkungsdauer von 8—10 min oder eine solche von 3 min bei 67—70°. Vorher haben O. Spengler und F. Tödt[4]) für diese Methode besondere Richtlinien in bezug auf die p_H-Werte und die Kochdauer ausgearbeitet, um die Invertzuckerbestimmung in Gegenwart von Rohzuckern ausführen zu können.

Bei Ausführung der Zuckerbestimmung nach P. A. Shaffer und A. F. Hartmann[5]) zur Bestimmung der Glucose fanden J. O. Halverson und F. W. Sherwood[6]) zu hohe Glucosewerte, wobei sie

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **58**, (15), 35 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3494 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **58**, (15), 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3058 (1933). — [3]) Ztschrft. Ver. deutsch. Zuckerind. **84**, 548 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3446 (1934). — [4]) Ztschrft. Ver. deutsch. Zuckerind. **83**, 333 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3494 (1933). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 395 (1932). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 418 (1933).

das Erhitzen auf einer elektrisch geheizten Platte vornahmen. Da aber bei Einhaltung stets gleicher Arbeitsbedingungen auch übereinstimmende Werte gefunden worden sind, so schlagen Halverson und Sherwood vor, erst das Verhältnis Glucose zu Kupfer nach den jeweiligen Arbeitsbedingungen festzustellen und dann die Methode stets in der gleichen Weise auszuführen. Auf diese Weise werden die Einflüsse der verschiedenen Faktoren ausgeschaltet.

Auch P. A. Shaffer und M. Somogyi[1]) untersuchten den Einfluß der Zusammensetzung der Kupferlösung auf das Reduktionsvermögen der Zucker bei der Methode nach Shaffer-Hartmann. Hierbei sind das Verhältnis Na_2CO_3:$NaHCO_3$, die Gesamtcarbonat-Konzentration, die Jodidkonzentration und die Erhitzungsdauer von Einfluß, und man kann nicht das gleiche Reagens für die Bestimmung verschiedener Zucker benutzen.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Mono- und Disaccharide hat K. Szahlender[2]) bekanntgegeben. Das Verfahren beruht auf der Oxydation der Zucker zu Oxalsäure in Gegenwart von Kaliumbromid-Bromatlösung durch Bestrahlung und nachheriger Rücktitration mit Thiosulfatlösung. Nach diesem Verfahren lassen sich binnen 20—30 min Glucose, Fructose, Galactose, Saccharose, Maltose und Lactose bestimmen; dabei zeigt die Methode eine gute Übereinstimmung mit den nach G. Bertrand[3]) oder Allihn-Wagner erhaltenen Werten; hier kann nur auf die Originalarbeit hingewiesen werden.

Zur Analyse von Gemischen mehrerer Zuckerarten mit Hilfe der Fehlingschen Lösung macht R. Laster[4]) darauf aufmerksam, daß nach J. Kjeldahl[5]) die Zuckermengen aus dem gefundenen Kupfer errechnet werden müssen. Der Anteil eines Zuckers an der gesamten Kupferausscheidung eines Gemisches beliebig vieler Zucker ist bestimmt durch seine Menge und die der gesamten Kupfermenge korrespondierende Menge des gleichen Zuckers. Bei einem Gemisch von Maltose und Glucose kann man den Glucosegehalt durch Reduktion mit dem Reagens nach C. Barfoed[6]) erhalten und dann durch Reduktion beider Zucker mit Fehlingscher Lösung den auf Glucose entfallenden Kupferanteil errechnen, um das auf Maltose entfallende Kupfer zu erhalten.

$$\text{Gesuchte Cu-Menge} = \frac{\text{bekannte Dextrosemenge} \cdot \text{gesamte Kupfermenge}}{\text{scheinbare Glucosemenge (dem Gesamtkupfer entsprechend)}}$$

Nach Subtraktion der so erhaltenen Kupfermenge vom Gesamtkupfer errechnet sich der Maltosegehalt nach dem Ansatz:

$$\text{Gesuchte Maltosemenge} = \frac{\text{gefundene Kupfermenge} \cdot \text{scheinbare Maltosemenge (aus dem Gesamtkupfer)}}{\text{gesamte Kupfermenge}}$$

[1]) Journ. of Biol. Chem. **100**, 695 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1901 (1933). — [2]) Pharm. Monatsh. **14**, 281 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **100**, 231 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 69, 286 (1915). — [4]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 11, 21 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **101**, 443 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **35**, 344 (1896). — [6]) Diese Ztschrft. **12**, 27 (1873).

Bei Zuckergemischen dienen die Tabellen nur zur Ermittelung der scheinbaren Kupfermenge, die wirkliche muß man errechnen.

Laster unterstützt seine Behauptungen durch Anführungen zahlreicher Beispiele; dabei führt er die häufigen Fehler bei den Zuckerbestimmungen in den Gemischen verschiedener Zucker darauf zurück, daß die Werte nicht rechnerisch festgestellt, sondern aus Tabellen entnommen werden.

Bei der quantitativen Glucosebestimmung mit Fehlingscher Lösung nach G. Bertrand beeinflußt die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nach den Beobachtungen von A. M. Malkow[1]) die Resultate nicht.

Eine Methode der Glucosebestimmung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung veröffentlicht A. S. Rundle[2]). Er benutzt dazu eine 0,2 m-Silbernitratlösung, die bis zur Auflösung des Niederschlags mit Ammoniak versetzt wird, und gibt zu 25 *ccm* der Lösung so viel Glucoselösung, als 25—50 *mg* Glucose entsprechen. Dann kocht man die Mischung, gibt 25 *ccm* 0,2 m-KCl-Lösung zu und titriert das überschüssige Chlor mit 0,2 m-Silbernitratlösung gegen Kaliumchromat. Zu der Methode gibt Rundle in einer Tabelle die entsprechenden Glucosewerte, da diese nicht vollkommen proportional dem Silberverbrauch sind.

V. H. Morris und E. F. Wesp[3]) berichten über vergleichende Bestimmungen nach der Methode der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung sowie der Fructose-Oxydation mit Nynsscher Lösung und mit einer kombinierten Methode, die aus der direkten Saccharosebestimmung und der Bestimmung der Reduktionskraft durch Polarisation besteht. Mit allen drei Methoden wurden gute übereinstimmende Werte erhalten. Morris und Wesp führten ihre Bestimmungen von Glucose und Fructose in Maisgewebeteilen aus.

Für den prozentualen Zuckerverlust in der Melasse geben J. Dèdek, E. Grut und V. S. Pedersen[4]) eine besondere Berechnungsart an.

Fr. R. Bachler[5]) gibt eine von ihm als Lösungsmethode bezeichnete Vorbereitung einer größeren Menge Normalgewichtslösung zur Untersuchung von Zuckerprodukten an. Mit einer solchen Lösung kann man dann den Brix-Gehalt ermitteln, die p_H-Bestimmung ausführen, die Menge der Kalksalze, die Alkalität, Farbe, Trübungen, den Prozentgehalt der reduzierenden Zucker bestimmen, die direkte und Clerget-Polarisation ausführen. Durch die Verbesserung des Eintauchrefraktometers von Zeiss ist die Ausführung der Methode ermöglicht worden. Bachler verwendet zum Klären der Kupferlösung trockenes basisches Bleisubacetat. Aus derselben wäßrigen Digestionslösung, mit der später

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 567 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1500 (1934). — [2]) Cuir techn. **20**, (24), 258 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 978 (1933). — [3]) Planta Physiol. **7**, 47 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1485 (1933). — [4]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **57**, (14), 105 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1572 (1934). — [5]) Facts about Sugar **28**, 420 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 157 (1934).

der Zuckergehalt der Rüben bestimmt wird, läßt sich auch (vor dem Bleiacetatzusatz) die Reinheit der Rüben bestimmen. Die Methode leistet gute Dienste für die Kontrolle des Fabrikationsprozesses.

A. H. Ware[1]) gibt ein Verfahren zur Analyse von Zuckerarten unter Verwendung von Resorcin an, das auf der Wasserabspaltung der Carbonylgruppe durch Schwefelsäure von 80 Vol.-% oder sirupöse Phosphorsäure beruht. Dabei geben die entstehenden Anhydride mit Resorcin eine grüne Fluorescenz, die im durchfallenden Licht rosarot erscheint und sich mit Amylalkohol ausschütteln läßt. Die meisten Kohlenhydrate zeigen diese Fluorescenz bei Behandlung mit Phosphorsäure und Resorcin, während sie bei vielen organischen Säuren mit Schwefelsäure und Resorcin eintritt. Genaue Arbeitsvorschriften werden im Original gegeben.

Bei der Malzextraktbestimmung nach der Treberauslaugungsmethode[2]) fand J. Šatava[3]), daß man bei der Bestimmung des Extrakts nach F. Plato meistens einen um 0,5% höheren Extrakt (berechnet auf Malztrockensubstanz) erhält als nach der Proportionalitätsmethode. Diese Erscheinung wird verursacht durch Lösen von Stoffen, die beim Maischen unaufgelöst geblieben sind.

Zur Analyse der Pentosane bemerkt F. Trost[4]), daß die Zusammensetzung des sich bildenden Gemisches von Furfurol- und Methylfurfurolphlorogluciden von den Mengenverhältnissen der beiden Komponenten abhängt. Danach fällt das Produkt entweder kohlenstoffärmer oder kohlenstoffreicher aus. Um Furfurol und Methylfurfurol von Oxymethylfurfurol zu trennen, hält Trost die rasche Wasserdampfdestillation für am geeignetsten. Auch bemerkt er, daß bei der Destillation aus salzsaurer Lösung das Furfurol wohl quantitativ übergeht, das Methylfurfurol dabei aber teilweise zersetzt wird. Die Trennung beider Stoffe kann aber nur über die Phlorogluside erfolgen; sie gelingt durch einstündiges Kochen mit 0,05 n-Lauge, in der das Furfurolphlorogluciden unlöslich ist, besser als durch die Alkoholbehandlung.

Bei Bestimmung von Schwefeldioxyd in Melassen ist die gravimetrische Bestimmung nach den Versuchen von B. Drews[5]) genauer als die jodometrische. Doch gibt auch diese für die Praxis noch genügend genaue Werte. Auch O. Spengler und K. Zablinsky[6]) fanden mit der direkten jodometrischen Methode maßanalytisch bei Zuckerfabrikationsprodukten keine guten Werte, weshalb sie eine gravimetrische Methode anwenden, die sie in nachfolgender Weise ausführen: Man gibt die Substanz in einen Kochkolben und füllt auf etwa 500 *ccm* auf. Durch einen Hahntrichter werden dann 15 *ccm* 25%iger Phosphorsäure zugegeben;

[1]) Chemist and Droggist **120**, 74, 129 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2321 (1934). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 444 (1935). [3]) Böhm. Bierbrauer **61**, 57 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3934 (1934). — [4]) Boll. Soc. adriatica Sci. Naturali Trieste **31**, 5 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3800 (1934). [5]) Brennerei Ztg. **50**, 142 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2602 (1933). [6]) Deutsch. Zuckerind. **58**, 581 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2203 (1933).

die Vorlage wird mit etwa 15 *ccm* 0,1 n-Jodlösung beschickt. Vor Beginn der Destillation vertreibt man die Luft durch kräftiges Einleiten von CO_2 aus der Apparatur und destilliert. Die vorgelegte Jodlösung wird aus der Vorlage in einen Erlenmeyerkolben gespült und das überschüssige Jod durch Kochen verjagt. Dann werden 2 *ccm* verdünnte Salzsäure (1:3) zugegeben; hierauf wird die übliche Bariumchloridfällung ausgeführt. Das gewogene Bariumsulfat, multipliziert mit dem Faktor 0,2744, ergibt die ursprünglich vorhandene Menge SO_2.

F. Baerts und P. Delvaux[1]) schlagen vor, die Amide nicht nach der für pflanzliche Extrakte üblichen Methode nach Schulze zu bestimmen, bei der zuerst durch Destillation mit MgO das Ammoniak und dann nach saurer Hydrolyse unter denselben Bedingungen die Summe des Ammoniaks und des Aminstickstoffs bestimmt wird. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt den Aminostickstoff. Der bei der sauren Hydrolyse sich bildende Invertzucker wirkt aber hierbei störend. Daher soll man vorher die Amine durch Fällung mit Mercuriacetat und Soda nach J. Vondrák[2]) reinigen und erst dann der Hydrolyse unterwerfen.

Über die Bestimmung des Markvolumens von Zuckerrüben berichtet S. J. Osborn[3]). Er konnte dabei keinen Unterschied der Volumina bei Verwendung von 26 *g* Schnitzel und Zugabe von 6, 7 und 8 *ccm* Bleiacetatlösung feststellen. Bei der Bestimmung der wasserabsorbierenden Kraft des Markes in Zuckerlösung ließ sich feststellen, daß unter den Verhältnissen der Heißwasserdigestion nur eine sehr geringe Absorption stattfindet.

Eine colorimetrische Zuckerbestimmung beschreibt A. Castiglioni[4]), der die Reaktion nach Th. Seliwanoff[5]) (Bildung von Oxymethylfurfurol durch Resorcin und Salzsäure) zugrunde liegt. Man versetzt einige *ccm* der Zuckerlösung mit 10 Tropfen einer 20%igen alkoholischen Resorcinlösung, fügt 2 Vol. Salzsäure (D 1,19) hinzu und kocht 1 min gelinde. Dann löst man den gebildeten Niederschlag durch Zugabe von Alkohol und füllt auf 20 *ccm* auf. Ein gleicher Versuch wird mit 1 *ccm* einer 1%igen Zuckerlösung ausgeführt, die als Standardlösung dient.

M. Wagenaar[6]) gibt eine Methode zum Nachweis von Saccharose oder Fructose in Milchzucker an. Mit einem Platindraht verreibt man etwa 5 *mg* der Probe mit einem Tröpfchen einer Lösung von α-Naphthol in Glycerin, setzt wenig konz. Schwefelsäure zu und erkennt unter dem Mikroskop die Ketoseteilchen an einer nach 10 min auftretenden blauvioletten Zone, die sich um sie bildet. Nebenbei führt man einen Blindversuch mit sicher reinem Milchzucker aus. Bei negativem Ausfall kann man die Probe $^1/_2$ min auf dem Wasserbad erwärmen.

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **14**, 224 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2010 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **51**, 261 (1927); vergl. diese Ztschrft. **83**, 156 (1931). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 37 (1934). — [4]) Annali Chim. Appl. **22**, 570 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 978 (1933). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 230 (1894). — [6]) Pharm. Weekbl. **71**, 281 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3091 (1934).

Zur biologischen Bestimmung verschiedener Zucker in Stärkeabbauprodukten schlagen A. Schultz und G. W. Kirby[1]) vor, die zu untersuchende Lösung mit einer Reinkultur eines zu den Mycodermen gehörenden und in der Luft vorkommenden Pilzes zu vergären. Durch Zugabe aktiver Invertasen vergärt man den Rohrzucker und bestimmt zuletzt durch Vergärung mit Bäckerhefe die gesamte Zuckermenge. Nebenbei sind Parallelbestimmungen mit je 1 *g* Glucose, Fructose und Rohrzucker auszuführen.

In konzentrierten Saccharoselösungen und in Marzipanmassen konnten O. Spengler und R. Weidenhagen[2]) den Rohrzucker durch technische Invertasepräparate spalten. Die allmähliche Inversion bedingt durch den steigenden Invertzuckergehalt die Weichhaltung von Marzipanmassen. Der Inversionsgrad ist dabei eine Funktion von Zeit, Temperatur und der maximal löslichen Rohrzuckermenge, welch letztere dabei ansteigt.

Zur Analyse von Himbeersaft gibt J. Štěrba-Böhm[3]) zu 5 *g* Sirup 5 *g* kalt gesättigte Brechweinsteinlösung und hängt einen Filtrierpapierstreifen auf 3 Stdn. ein. Danach wird der Streifen getrocknet und zeigt dann bei guten Säften eine intensiv rosa Färbung; vergorener Saft gibt eine schwach graue Farbe mit rosa Nuance. W. Dehio.

Eine Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern haben K. Heller, G. Kuhla und F. Machek[4]) ausgearbeitet[5]), um Metallmengen bis zu 10 γ auch dann zu bestimmen, wenn davon nur 0,00002% neben den in Mineralwässern gewöhnlich enthaltenen Stoffen vorhanden sind. Zur Trennung der Schwermetallsalzspuren (Cu, Bi, Pb, Cd, Zn, Ni, Co) von den Alkali- und Erdalkalisalzen werden die Dithizonverfahren von Hellmut Fischer[6]) angewendet. Die angereicherten Spuren werden polarographisch nach J. Heyrovský[7]) bestimmt.

Die Verfasser stellten aus reinsten Salzen je 10 *l* einer alkalischen Lösung I her, die in ihrer Zusammensetzung (bis auf den HCO_3'-Gehalt) einer aus „Karlsbader Sprudelsalz, pulverförmig" hergestellten 10%igen Lösung glich. 10 *ccm* einer Lösung II enthielten Stoffe, die (bis auf SiO_3'') dem aus 1 *l* Karlsbader Sprudel erhältlichen Sinter entsprachen. Eine aus 50 *ccm* I und 10 *ccm* II hergestellte, mit Salzsäure angesäuerte

[1]) Cereal Chemistry **10**, 149 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3806 (1933). — [2]) Ztschrft. Ver. deutsch. Zuckerind. **84**, 218 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3278 (1934). — [3]) Časopis československ. Lékárnictva **14**, 14 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2367 (1934). — [4]) Mikrochemie **18**, 193 (1935); siehe S. S. Miholić, Chemie der Erde **8**, 440 (1933); L. Fresenius, Ztschrft. Deutsch. Geol. Ges. **85**, 540 (1933); Balneologe **1**, 33 (1934). — [5]) Unter Mitarbeit von W. Sack, W. Wahle, K. Weigner und G. J. Zellner. — [6]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**, 158 (1925); vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927); **81**, 409 (1930); Angew. Chem. **47**, 403, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 284 (1936); Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935). — [7]) Siehe u. a. Mikrochemie **12**, 25 (1933); vergl. diese Ztschrft. **91**, 206 (1933); **96**, 204 (1934).

Mischung gleicht einer Lösung, wie sie durch Einengen von 1 *l* Sprudelwasser, Ansäuern mit Salzsäure und Abtrennen der Kieselsäure gewonnen wird. Nach Zusatz der erwähnten Schwermetallsalzspuren wurden qualitative Ausschüttlungsversuche angestellt[1]), die nach Heyrovský (a. a. O.) quantitativ nachgeprüft wurden. Der Polarograph[2]) hatte statt des Rädchens einen Schleifkontakt. Die Elektrolysiergefäße entsprechen den Formen Nr. 1 und Nr. 5 in Mikrochemie 12, 26 (1933) (Abb. 1). Der Wasserstoff wird elektrolytisch mit Nickelelektroden in Kalilauge erzeugt.

Bei der Ausführung von Bestimmungen wurden Proben aus meist 0,001 m-Lösungen zusammengestellt. Die Proben werden mit auf $\pm 0{,}001$ *mm* genauen Pipetten in graduierte Reagensgläser eingemessen. Zur Entfernung organischer Verunreinigungen wird nach Zusatz von etwas Salz- oder Salpetersäure im Wasserbad unter Aufblasen staubfreier Luft eingedampft und mit 0,05 m-Salpetersäure oder 0,01 m-KCl-Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Gemessene Anteile davon werden zur Polarographie mit gemessenen Anteilen von Ammoniumacetat-, K-Na-Tartrat-, KCNS- oder anderen Lösungen verdünnt. Durch Vergleich der erhaltenen Kurven mit Standardpolarogrammen läßt sich aus der Stufenhöhe die Konzentration bezw. Menge der gesuchten Ionen berechnen. Die Galvanometerempfindlichkeit ist so zu wählen, daß die zu messenden Stufen gut ausgebildet und möglichst hoch sind. Der Berechnung wird die Formel zugrunde gelegt:

$$w = \frac{\text{M. a. m. } St_P \cdot E_T \cdot 1000}{St_T \cdot E_P} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(I)}$$

[$w = \gamma$ der nach Analyse gefundenen Substanz; M = Molekulargewicht der gesuchten Substanz; a = Gesamtvolumen der Probe in *ccm*; m = Molarität der Standardlösung; E_P = Galvanometerempfindlichkeit bei der Aufnahme (Probe); E_T = do. (Standard); St_P = Stufenhöhe (Probe); St_T = do. (Standard).] Diese Formel gilt, wenn man die Aufnahmen mit den ursprünglichen Probelösungen vornimmt und mit den entsprechenden Standardlösungen vergleicht; werden aber vor der Analyse bekannte Volumina anderer Lösungen zugesetzt, dann ist w wie folgt zu korrigieren:

$$\frac{w \cdot u}{u + z} = e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II)}$$

(e = tatsächliche, in der Probe gefundene Stoffmenge; u = zur Aufnahme angewendetes unverdünntes Volumen; z = Zusatzvolumen.) Die indirekte Berechnung von Zn, Ni und Co erfolgt nach folgender Formel:

$$\frac{\text{a. m. } St_P \cdot E_T \cdot 1000}{St_T \cdot E_P} = \textit{ccm} \text{ der betreffenden 0,001 m-Lösung, . . (III)}$$

die in der Probe enthalten waren.

Einzelne Schwermetalle lassen sich sehr gut nachweisen und mit Fehlern unter $\pm 10\%$ bestimmen. 10 γ/5 *ccm* ist die Bestimmungsgrenze für Pb und Bi; bei manchen Metallen liegt sie noch tiefer. Schwermetalle lassen sich aber nebeneinander nicht immer mit einer Genauigkeit von

[1]) Mitbearbeitet von H. Köhler, A. Veit und O. Weilguny. — [2]) Bei Dr. J. Nejedlý, Prag.

$\pm 10\%$ bestimmen. Größere Eisenmengen stören die Bestimmungen; die fraglichen Schwermetalle sind daher von Fe zu trennen. Die im Original genauer beschriebene Einzelbestimmung des Nickels sei hier übergangen, da das Wesentliche davon unten, im Analysenbeispiel des Modellversuchs, mit enthalten ist.

Nun wurden künstliche Metallsalzgemische getrennt und hernach die Metalle polarographisch bestimmt; schließlich wurde das Verfahren an Modellversuchen erprobt, von denen folgendes Analysenbeispiel[1]) angeführt sei: von II werden 100 *ccm* in einen 250 *ccm*-Scheidetrichter, für den Leerversuch 200 *ccm* in einen 500 *ccm*-Scheidetrichter gegeben. Den 100 *ccm* werden bestimmte Volumina von Lösungen zugesetzt, die Schwermetalle in bekannter Konzentration enthalten. Das Weitere gilt für Probe und Leerversuch: Man setzt dann 15 *ccm* einer Lösung zu, die 5 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4 enthält[2]) und schüttelt kräftig durch. Eine Verfärbung der grünen Lösung zeigt ausschüttelbare Schwermetalle an. Nach Ablassen der CCl_4-Schicht in einen trockenen Erlenmeyerkolben (vollständig abtropfen lassen!) wird wieder mit DT geschüttelt und mit 5 *ccm* DT nachgewaschen. Die DT-Lösungen, die das ganze Kupfer enthalten, werden im Erlenmeyerkolben gesammelt (F_1). Durch Zusatz einer mit DT gereinigten 10%igen Na_2CO_3-Lösung wird die Cu-freie Probe so lange neutralisiert, bis eine schwache, bleibende $Fe(OH)_3$-Trübung auftritt (p_H etwa 6). Nun wird mit je 15 *ccm* DT so lange geschüttelt, bis eine Grünfärbung der CCl_4-Schicht bestehen bleibt. Nach Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure kann durch Schütteln mit frischer DT-Lösung auf merkliche Farbänderung geprüft werden. Durch immer neuen Salzsäurezusatz (bis zur Auflösung des Ferrihydroxyds), abwechselnd mit frischen DT-Ausschüttelungen bis zur bleibenden Grünfärbung, werden die Metalle Bi, Pb, Cd, Zn, Ni und Co quantitativ in die CCl_4-Lösungen übergeführt. Man sammelt sie in einem Erlenmeyerkolben: (F_2). Es ist vorteilhaft, anfangs mit konzentrierterer DT-Lösung[3]) auszuschütteln, besonders dann, wenn die Metallspuren beträchtlicher sind. Rückschütteln der Schwermetalle aus den CCl_4-Lösungen: Die Lösungen werden in einen Scheidetrichter gegossen und die Kolben einige Male mit kleinen Anteilen konz. Salzsäure nachgespült. Die CCl_4-Schicht wird wieder in den gleichen Erlenmeyerkolben abgelassen, die salzsaure Lösung oben abgegossen und nachgespült. Diese Extraktion wird noch 2mal mit geringen Mengen konz. Salzsäure (für F_2 je 20 *ccm*, d. i. 0,1 vom Volumen der CCl_4-Lösung) wiederholt. Die aus F_1 und F_2 rückgeschüttelten salzsauren Lösungen werden (jede für sich) auf dem Wasserbad in 25 *ccm*-Bechergläsern eingedampft. Der Rückstand wird auf 300—350° erhitzt, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 *ccm* Wasser und 1 Tropfen Brom, dann auf dem Wasserbad eingedampft, mit Salzsäure aufgenommen und nochmals eingedampft. F_1 wird mit 2 *ccm* 0,3 m-Seignettesalzlösung aufgenommen, während F_2 mit 2 *ccm* 0,3 m-Salpetersäure behandelt, in ein graduiertes Reagensglas übergeführt und dort auf 10 *ccm* aufgefüllt wird. Von jeder dieser Lösungen nimmt man

[1]) Reinigung von Reagenzien und Gefäßen siehe im Original. — [2]) Weiterhin als „DT" bezeichnet. — [3]) 10—20 *mg* DT in 100 *ccm* CCl_4.

Polarogramme auf [Berechnung des Kupfers in F_1 nach (I)]. Die aus F_2 erhaltenen 10 *ccm* werden mit 1 *ccm* Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt; nun wird eine 0,1 *ccm* betragende Probe polarographiert: Cadmium (in 11 *ccm*!). Dann gibt man zu 0,1 *ccm* Probe 0,6 m-Seignettesalzlösung und sucht durch eine neuerliche Aufnahme den Wismut- und Blei-Gehalt zu ermitteln. Diese Aufnahme und eine solche von einer 0,1 *ccm*-Probe +0,1 *ccm* 0,2 m-KCNS-Lösung gestattet einen Schluß auf die Anwesenheit von Zink, Nickel (gegebenenfalls Kobalt) und eine Schätzung von deren Menge. Zur genauen Bestimmung von Zn, Ni, Co wird zuerst so viel von F_2 abpipettiert, daß gerade 10 *ccm* ($= \frac{10}{11}$ von F_2) bleiben. Zn, Ni, Co werden, nach Vertreiben der Säure, quantitativ in einen 100 *ccm*-Scheidetrichter übergeführt und darin, nach Zusatz von 0,5 *g* krystallisiertem Ammoniumoxalat und 2 Tropfen konz. Ammoniaklösung, mittels DT getrennt. Die CCl_4-Schicht F_3 wird wie oben (siehe F_1, F_2) im Scheidetrichter mit konz. Salzsäure behandelt und der schließlich erhaltene Rückstand mit 5 *ccm* 0,1 m-KCl-Lösung versetzt. Das Polarogramm zeigt (neben Bi-, Pb- und Cd-Stufen) eine gut ausgebildete Zn-Stufe, deren w, nach (I) berechnet und mit $\frac{11}{10}$ multipliziert, den Zink-Gehalt in γ ergibt. Die wäßrige Phase F_4 wird eingedampft, auf 300° erhitzt und wie üblich weiterbehandelt. Die schließlich erhaltenen 5 *ccm* Lösung gestatten die Herstellung von Polarogrammen aus 0,1 m-KCl- (oder KCNS-)Lösung. Berechnung der gefundenen Nickel- und Kobalt-Mengen wie bei Zn. Die Verarbeitung der Lösung I unterscheidet sich von der beschriebenen nur wenig.

Man wählt den Analysengang je nach den im Überschuß vorhandenen Metallmengen, die durch orientierende polarographische Untersuchung ermittelt werden. In je 10 *l* der meisten Mineralwässer sind höchstens insgesamt 0,02 Millimole der wie oben ausschüttelbaren Schwermetalle vorhanden, die 200—300 *ccm* DT benötigen. Anwesenheit von 23 anderen Elementen stört die Bestimmung der untersuchten Metalle nicht. Die Fehlerbreite beträgt für Cu, Bi, Pb, Cd, Zn, Ni, Co nebeneinander (Mindestmengen etwa 10 γ) $\pm 20\%$. Die quantitative Bestimmung der hier behandelten Schwermetalle gelingt auch dann, wenn Cu, Pb, Zn in etwa 100fachem Überschuß in bezug auf die übrigen zu bestimmenden Metalle vorliegen. Jedes der erwähnten Metalle kann quantitativ bestimmt werden, wenn alle anderen sechs in etwa je 10facher Menge vorhanden sind. Das sind aber noch keine Grenzverhältnisse. (Zahlreiche Tabellen im Original.)

P. Haas.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Cellulose. Die Bestimmung der Feinheit von Nitrocellulose hat A. J. Phillips[1]) beschäftigt. Eine optische Zählmethode läßt zwar

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 416 (1935).

die Teilchengröße, aber nicht die spezifische Oberfläche bestimmen. Kennt man aber die Beziehung zwischen diesen beiden Faktoren, so läßt sich die Zerkleinerungswirkung eines Mahlprozesses und die Eignung des Mahlgutes für Färbe- und Lösezwecke verfolgen. L. Pelet und L. Grand[1]) sowie R. Haller[2]) haben gefunden, daß basische Farbstoffe quantitativ von sauren Farbstoffen unter Bildung schwach gebundener Aggregate niedergeschlagen werden. Werden Nitrofasern entweder mit einem basischen oder mit einem sauren Farbstoff gefärbt, ausgewaschen und mit einem Farbstoff mit entgegengesetzten Vorzeichen behandelt, so wird eine bestimmte Menge des letzteren als unlöslicher Niederschlag von der Oberfläche der gefärbten Faser aufgenommen. Die Menge des so aufgenommenen Farbstoffs wird deshalb ein Maß für die spezifische Oberfläche sein. — *Wahl der Farbstoffe:* Da der Überschuß der ersten Farbe aus den Fasern ausgewaschen werden muß, ehe die zweite aufgebracht wird, ist eine vorherige Auswahl der Farbstoffe zweckmäßig. Die Farbstoffe, die hierbei die geringste Waschung erfordern, sind die gefestigtsten und kürzen die Zeit des ganzen Prozesses am meisten ab. Der Verfasser stellt in einer Tabelle für 14 Farbstoffe die Molekulargewichte, die $\pm$-Ladung, die Zahl der nötigen Waschungen und Bemerkungen über Haltbarkeit, Bluten, farbloses Filtrat usw. zusammen. Die Tabelle zeigt, daß das Verhalten der Farbstoffe in Übereinstimmung mit ihren Molekulargewichten steht, daß Farbstoffe mit hohem Molekulargewicht im kolloidalen Zustand sind und dazu neigen, langsam zu diffundieren, während die Farbstoffe mit niedrigem Molekulargewicht als kolloidale Elektrolyte bezeichnet werden und rasch in die Faser hinein oder heraus diffundieren. Das von T. B. Bright[3]) vorgeschlagene Kongorot wurde als erster Farbstoff ausgewählt und das von E. Knecht und Eva Hibbert[4]) empfohlene Methylenblau, das allein bei Zimmertemperatur titriert werden kann, zum Gebrauch als zweiter Farbstoff herangezogen. *Herstellung der Farbstoff- und der Pufferlösungen:* Die Farbstofflösung bereitet man durch Auflösen von 0,5 *g* Methylenblau in 150 *ccm* Wasser, Aufkochen, Abkühlen auf Zimmertemperatur und 10 min langes Zentrifugieren bei 1500 Umdr. je min. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und auf 500 *ccm* aufgefüllt. Da das Methylenblau viel Unlösliches enthält, so ist die Lösung schwächer als 0,1%ig. Für die Pufferlösungen hat man a) 37,875 *g* gepulvertes Natriumtetraborat zu 1 *l* kochendem destillierten Wasser und b) 10,9618 *g* körniges, chemisch reines Kochsalz und 46,515 *g* krystallisierte Borsäure in kochendem destillierten Wasser aufzulösen und zum Liter aufzufüllen; 5 *ccm* der Boraxlösung und 5 *ccm* der Borsäure-Kochsalzlösung geben eine Mischung, die einen p_H-Wert von 7,9 hat und colorimetrisch mit La Motte-Farbstoffnormale unter Anwendung von Phenolrot als Indikator bestimmt wird. 10 *g* der Mischlösung werden in einer Glaskapsel zur Trockne eingedampft und 2 Stdn. bei 140° C getrocknet. Von der

[1]) Rev. gén. mat. Color. **11**, 225 (1907). — [2]) Ztschrft. f. Chem. Ind. Kolloide **11**, 110 (1912). — [3]) Journ. Text. Inst. **17**, 396 (1926). — [4]) New Reduction Methods in Volumetric Analysis, 2. Aufl. S. 101 (1925).

getrockneten und gewogenen Substanz hat man die zu verwendende 3%ige Lösung anzufertigen. Die Einstellung der Titantrichloridlösung ist in einer Kohlendioxydatmosphäre auszuführen, entsprechend der Vorschrift von E. Knecht und Eva Hibbert[1]). 1 *ccm* $TiCl_3$-Lösung entsprach 0,001426 *g* Methylenblau.

Experimentelles Verfahren: Man bringt 3 *g* Nitrocellulose in ein 250 *ccm*-Becherglas, das 150 *ccm* Borax-Borsäure-Kochsalzlösung vom p_H-Wert 7,9 und einer Salzkonzentration von 3% enthält, weicht ein und rührt, bis alle Klumpen zerteilt sind, gibt dann 5 *ccm* 0,1%ige Kongorotlösung hinzu, stellt das Becherglas in ein kochendes Wasserbad und rührt den Inhalt mechanisch um, erhitzt 15 min lang, nimmt das Becherglas weg und filtriert den Inhalt durch einen Platin-Goochtiegel, nimmt die Nitrocellulose aus dem Tiegel, bringt sie in das Becherglas zurück und wäscht 4mal durch Dekantation mit Anteilen von je 40 *ccm* der Pufferlösung bei 50—60° C aus. Der letzte 40 *ccm*-Anteil wird dazu benutzt, die Nitrocellulose in den Tiegel zurückzubringen und das Becherglas auszuwaschen. Man saugt nun den Tiegel trocken, bringt den Inhalt wieder in das Becherglas, gibt 150 *ccm* Pufferlösung hinzu, indem man einen Teil der Lösung dazu benutzt, um den Platintiegel auszuspülen, gibt dann 12—15 *ccm* 0,1%ige Methylenblaulösung hinzu, erhitzt, rührt 15 min lang, filtriert den Becherinhalt durch den Tiegel und saugt trocken. Das Filtrat führt man in einen 250 *ccm*-Kolben über, säuert mit 10 *ccm* konz. Salzsäure an, sättigt mit Kohlendioxyd und titriert mit Titantrichlorid. Ein blinder Versuch ohne Kongorot wird mit Nitrocellulose und Pufferlösung ausgeführt. Die Menge Methylenblau, die von den mit Kongorot gefärbten Fasern aufgenommen worden ist, wird folgendermaßen bestimmt: Blinder Versuch: Man kocht 150 *ccm* Pufferlösung mit 3 *g* Nitrocellulose, filtriert, setzt 15 *ccm* Methylenblaulösung zu und titriert mit Titantrichlorid; 0,001426 mal *ccm* $TiCl_3$-Lösung Methylenblau in 15 *ccm* = A; $\frac{A}{15}$ = Methylenblau in 1 *ccm* = B; B mal *ccm* Anzahl zu x zugesetzter Methylenblaulösung = Gesamt-Methylenblau = C; 0,001426 mal Anzahl der zur Titration des Methylenblauüberschusses verbrauchten *ccm* $TiCl_3$-Lösung = D: $\frac{C—D}{3}$ = Menge des für 1 *g* Nitrocellulose verbrauchten Methylenblaus.

Färben in gepufferten Lösungen: C. Birtwell, D. A. Clibbens und B. P. Ridge[2]) sowie W. D. Bancroft[3]) führen aus, daß die Farbstoffaufnahme sich sehr merklich mit dem p_H-Wert der Lösung ändert. Kongorot ist negativ geladen und hat deshalb wenig Affinität zu gleichfalls in Wasser negativ geladener Nitrocellulose; ein lösliches anodisches Kation aber, etwa das Natrium-Ion einer Kochsalzlösung, neutralisiert die negative Ladung der Nitrocellulose teilweise und bewirkt so eine leichtere Aufnahme und festere Bindung des negativ geladenen Farb-

[1]) a. a. O. — [2]) Journ. Text. Inst. **14**, 297 (1923). — [3]) 6. Colloid Symposium Monograph, S. 73 (1928).

stoffs. Auch wurde festgestellt, daß Kochsalz, Natriumacetat und Natriumsulfat die Tiefe der Färbung an den Fasern vermehrte, ohne die Gleichmäßigkeit der Färbung zu fördern. Nachtblau war deutlich schlechter als Methylenblau, Krystallviolett oder Methylviolett in bezug auf Gleichmäßigkeit des Färbens. Man stellte nach den Vorschriften von W. M. Clark[1]) 6 Citronensäure-Natriumphosphat-Pufferlösungen mit p_H-Werten von 2,1, 2,9, 4,0, 4,9, 6,0 und 6,8 her und benutzte sie zu Färbebestimmungen; man fand, daß, als die p_H-Werte der Lösungen von sauer zu neutral wechselten, Farbtiefe und Gleichmäßigkeit bis zum p_H-Wert 6 stiegen; über diesen Wert hinaus war keine Zunahme in der Färbegleichmäßigkeit zu bemerken, während die Farbtiefe weiter wuchs. — *Mikroskopische Prüfung der Färbegleichmäßigkeit* gelingt weder im Dunkelfeld-Kondensor, noch im reflektierten Licht eines metallurgischen Mikroskops, auch nicht bei durchfallendem Licht an den an der Luft liegenden Fasern, wohl aber gut beim Einlegen in eine Flüssigkeit mit dem Refraktionsindex 1,52; man benutzt ein 8 *mm*-Objektiv mit 15fach vergrößerndem Okular und Cedernöl-Immersion.

Filtrieren und Auswaschen der gefärbten Nitrocellulose geschah, da Porzellan-Goochtiegel und Glastiegel mit gefrittetem Boden versagten, mittels eines Munroe-Platin-Goochtiegels, wie er von W. O. Snelling[2]) empfohlen worden ist. Dieser Tiegel erwies sich als wirksam und ermöglichte rasche Filtration. — *Wirkung der Temperatur:* Versuche mit Methylenblau und gepufferten Lösungen und Rücktitration mit $TiCl_3$ ergaben bei 30°, 50°, 70°, 80°, 90° C einen Verbrauch von $TiCl_3$-Lösung zur Titration des Überschusses von 2,4, 2,2, 1,5, 1,1, 0,7 *ccm*, d. h. bei steigender Temperatur wird eine größere Menge Farbstoff auf der Faser niedergeschlagen. Versuche, den Kongorotüberschuß aus den Fasern zu entfernen, lehrten, daß mit Wasser bis zu 36 Waschungen, mit Pufferlösungen nur 5 Waschungen mit insgesamt 200 *ccm* Flüssigkeit nötig waren; wenn die Temperatur der Pufferlösung höher war als die Färbetemperatur, so trat „Bluten" des Farbstoffs ein. Schließlich wurde beim Färben eine Temperatur von 95° C, beim Auswaschen mit Pufferlösung eine Temperatur von 50—60° C eingehalten. — *Beziehung zwischen Oberfläche und Farbstoffaufnahme:* Die Verfasser zeigen an Tabellen und Schaubildern, daß drei hinsichtlich ihrer Feinheit nahe beieinander liegende Materialien (Feinheit 116, 118 und 120) hinsichtlich der Farbaufnahme stark voneinander abweichen. Letztere wird also nicht durch die Feinheitsprüfung, auch nicht durch den mikroskopischen Befund erkannt; die gleiche Mühle kann verschiedenartige Produkte liefern; nur die Färbeprüfung entscheidet und liefert quantitative Ergebnisse.

K. Fresenius.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

Eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in Sulfitablauge und organischen Verbindungen mittels Kaliumpermanganats haben R. N. Pollock und A. M. Partanski[3]) mitgeteilt. Nach kurzer Über-

[1]) Determination of Hydrogen Ions, 2. Aufl., S. 116 (1923). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 456 (1909). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 330 (1934).

sicht und Kritik der bisherigen Methoden, von denen sie die Bombenmethode mit Natriumsuperoxyd nach S. W. Parr[1]) für gut, aber nicht überall für ausführbar halten, entwickeln sie folgendes Verfahren: Ein Muster, das genug Schwefel zur Bildung eines Bariumsulfatniederschlags von etwa 0,15 *g* enthält, bringt man in einen Porzellan- oder besser Platintiegel von etwa 25 *ccm* Fassungsraum, gibt 0,5 *ccm* konz. Natronlauge und 5 *ccm* gesättigte Kaliumpermanganatlösung (etwa 1 *g* $KMnO_4$) hinzu und mischt mittels eines kleinen Rührstäbchens sorgfältig um, nimmt den Stab heraus, spült das daran Hängende mit Wasser in den Tiegel ab, dampft auf dem Wasserbad oder in einem Trockenschrank zur Trockne ein und glüht dann den Tiegel $^1/_2$ Stde. lang in einem Muffelofen oder auf einem Mékerbrenner bei etwa 500 °C. Sorgfältiges Glühen ist nötig, denn sonst werden zu niedrige Ergebnisse erzielt. Die erkaltete Schmelze wird mit wenig verdünnter Permanganatlösung befeuchtet, um etwa gebildete Sulfide zu oxydieren. Dann wird vorsichtig Salzsäure hinzugefügt, wobei Verluste durch Verspritzen sorgfältig vermieden werden müssen. Hat die Kohlendioxydentwicklung aufgehört, so gibt man mehr, zusammen etwa 5 *ccm* 12 n-Salzsäure zu, von verdünnter Säure entsprechend mehr, und erwärmt den Tiegel auf dem Dampfbad, bis alles Mangandioxyd in lösliches Manganchlorür übergegangen ist; dann gibt man Wasser zu und filtriert durch ein Schnellfilter in ein Becherglas (Porzellantiegel werden von Alkalipermanganat angegriffen, wobei die Menge von gelöster Kieselsäure mit dem Gebrauch steigt; im Mittel kann man Porzellantiegel nur 6—8mal benutzen, dann werden die Ergebnisse ungenau). Tiegel und Filter werden nun so lange ausgewaschen, bis man 200—300 *ccm* heißes Wasser verbraucht hat. Sodann wird wie üblich verfahren: Verdünnen zu 400 *ccm*, Einstellen der Acidität, Fällen mit Bariumchlorid, Erwärmen, Filtrieren, Glühen, Wägen. Die Methode hat bei 0,1 *g* Schwefel in der Analyse genaue Resultate geliefert, die 0,6—0,3% Abweichung und im Mittel ein Mehr (diese Differenz ist vielleicht dem Musterziehen zuzuschreiben) von 0,9% gegen die Parr-Methode zeigten. Die Methode eignet sich auch zur Schwefelbestimmung in anderen organischen Schwefelverbindungen, wobei es gleichgültig ist, welche Oxydationsstufe oder chemische Bindung vorliegt. So wurden von den Verfassern Sulfanilsäure, Trional, Thioharnstoff mit guten, mit der Theorie übereinstimmenden Ergebnissen analysiert. Die Verfasser untersuchten noch den Einfluß verschiedener Mengen von anwesendem Manganchlorür auf die Bariumsulfatfällung und stellten fest, daß die Gegenwart von 1 *g* Kaliumpermanganat, wie es bei der Methode in Anwendung kommt, keinen Einfluß hat, und daß die doppelte Menge eine Abweichung von nur sechs Teilen auf 2000 Teile gibt. Die Hauptvorteile dieser Methode sind: Einfachheit; ein besonderer Apparat ist nicht nötig; nichts ist zu regulieren oder zu überwachen; es werden nur kleine Mengen gewöhnlicher billiger Reagenzien benötigt; man kann Schwefelverbindungen in wäßriger Lösung oxydieren, ohne daß man sie vorher

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 333 (1918).

zur Trockne eindampfen müßte; die Oxydation vollzieht sich rasch und vollständig, und die Resultate stimmen mit denen nach Parr erhaltenen oder den theoretischen Zahlen gut überein. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. E. Mercks Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie. 50. Jahrgang, 1936. 430 Seiten. Verlag von E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt 1937.

Vor nunmehr 50 Jahren gab die Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt, zum erstenmal ihren Jahresbericht heraus, der seitdem regelmäßig über die Fortschritte auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie berichtet und in dem pharmazeutischen Schrifttum eine besondere Stellung einnimmt. Der jetzt vorliegende 50. Jahrgang ist als Jubiläumsband reich ausgestattet. Er bringt ein vorzügliches Bild von Heinrich Emanuel Merck, dem Begründer der Firma E. Merck, Darmstadt. Nach einem geschichtlichen Überblick im Vorwort bringt der Band ein Verzeichnis der in den Jahresberichten erschienenen Originalmitteilungen, Geleitworte maßgebender Forscher des In- und Auslandes und eine stattliche Reihe wichtiger Originalabhandlungen sowohl von namhaften auswärtigen Gelehrten als auch aus den Laboratorien der Firma Merck selbst. Dann folgt der umfangreiche, wie immer sehr sorgfältig bearbeitete Abschnitt Präparate und Drogen. Der vorliegende Band legt ein besonders beredtes Zeugnis ab für die wissenschaftliche Leistung eines Werkes der Chemischen Industrie und für die Bedeutung der Zusammenarbeit von Chemikern, Pharmakologen, Ärzten und Klinikern. R. Fresenius.

Über die Bestimmung von elementarem Schwefel haben H. R. Fleck und A. M. Ward[1]) berichtet. Um freien Schwefel in Arzneizubereitungen (Sulfur sublimatum, depuratum, praecipitatum) in Salben, Tabletten und z. B. in Pulvis Liquiritiae compositus zu bestimmen, wendet der Verfasser ein Verfahren an, das auf der Umsetzung, entsprechend der Gleichung $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$ beruht. Man kocht eine Probe, die etwa 0,1 *g* Schwefel enthält, unter Rückfluß mit 2*g* Natriumsulfit, 30—40 *ccm* Wasser und 1 *g* weichem Paraffin, bis aller Schwefel gelöst ist. Dann gießt man nach dem Erkalten vom Paraffin ab, wäscht dieses 2mal mit wenig heißem Wasser aus, indem man jedesmal das kalte Wasser abgießt, setzt den vereinigten wäßrigen Flüssigkeiten je 10 *ccm* 40%ige Formaldehydlösung und 20%ige Essigsäure zu und füllt mit Wasser auf 150 *ccm* auf. Nun titriert man mit 0,1 n-Jodlösung unter Stärkezusatz: 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 0,003206 *g* Schwefel.

K. Fresenius.

[1]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 179 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2562 (1934).

Über die Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in der Luft.

Von

E. Quitmann.

Aus dem Hygienischen Institut der Reichshauptstadt Berlin.

[Eingegangen am 7. Mai 1937.]

Die Verunreinigung der Luft mit Spuren von Schwefelwasserstoff ist des öfteren eine Ursache starker Belästigung für die in der verunreinigten Luft sich aufhaltenden Personen. Quellen dieser Luftverunreinigung sind Fäulnisvorgänge eiweißhaltiger Stoffe, z. B. in Abwassersammlern, oder auch Arbeitsverfahren der chemischen Industrie. Als letztere kommen nach F. Flury und F. Zernik[1]) besonders in Frage: die Herstellung von Leuchtgas, Soda (Leblanc), Bariumverbindungen, Ultramarin, Hartgummi, Schwefelfarben, Schwefelkohlenstoff, Viscose und reiner, arsenfreier Schwefelsäure. Die Geruchsbelästigungen durch solche Betriebe werden dadurch verstärkt, daß meist neben Schwefelwasserstoff noch andere unangenehm riechende Stoffe erzeugt und in die Atmosphäre entlassen werden.

Klagen über Geruchsbelästigungen auf einer in einem Rieselfeld liegenden Kläranlage und in der Nachbarschaft einer Hartgummifabrik gaben uns Veranlassung, einige Schwefelwasserstoff-Bestimmungen auf der Kläranlage durchzuführen und mehrere Versuche über die Ermittlung des Schwefelwasserstoff-Gehalts in der Luft bei sehr geringer Konzentration anzustellen. Anknüpfend an kürzlich von G. Böttcher[2]) mitgeteilte Beobachtungen über den Schwefelwasserstoff-Gehalt von städtischem Abwasser und über den Umfang der verursachten Geruchsbelästigungen möchten wir kurz über die Ergebnisse unserer Versuche berichten.

Nach Angaben im Schrifttum[3]) soll der Schwefelwasserstoff-Gehalt der Luft durch Absorption mit Bromwasser oder mit überschüssiger Jodlösung bestimmt werden. Im letzteren Falle ist aus dem Verlust an Jod die Schwefelwasserstoff-Menge zu errechnen. Strömende Luft entführt

[1]) Schädliche Gase, S. 139 (1931). — [2]) Gesundh. Ing. **60**, 104 (1937). — [3]) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 654, 930 (1921).

aber auch aus verdünnten Jodlösungen nicht unerhebliche Jodmengen, so daß eine genaue Ermittlung von Schwefelwasserstoff-Spuren nicht ohne weiteres möglich sein dürfte. Beim Hindurchleiten von 10 *l* Luft durch 10 *ccm* Jodlösung in 10 min habe ich folgende Jodverluste, ausgedrückt in Prozenten der anfangs vorhandenen Jodmenge, feststellen können:

bei	Verwendung	von	0,1 n-Jodlösung =	7,6% Jodverlust
„	„	„	0,05 n-Jodlösung =	23,8% „
„	„	„	0,01 n-Jodlösung =	42,1% „
„	„	„	0,0075 n-Jodlösung =	44,6% „
„	„	„	0,005 n-Jodlösung =	55,6% „
„	„	„	0,0033 n-Jodlösung =	64,3% „
„	„	„	0,0025 n-Jodlösung =	70,0% „
„	„	„	0,002 n-Jodlösung =	73,7% „
„	„	„	0,001 n-Jodlösung =	77,8% „

Zur Vermeidung dieser den Spurennachweis stark störenden Fehlerquelle habe ich die Bindung des Schwefelwasserstoffs mit einer schwach essigsauren, 2%igen Cadmiumacetatlösung vorgenommen und erst das gebildete Cadmiumsulfid mit überschüssiger titrierter Jodlösung reagieren lassen. Zur Aufnahme der Cadmiumacetatlösung bediente ich mich bei früheren Versuchen zweier hintereinander geschalteter Absorptionsgefäße mit etwa 50 *ccm* Füllung und bei neueren Bestimmungen der Cauerschen Waschrohre, Typ 3[1]). Die zu untersuchende Luft wurde mit Aspirator, Wasserstrahlpumpe oder Pfeifferscher Pumpe angesaugt.

Auf einer innerhalb von Rieselfeldern liegenden Kläranlage ergab sich folgendes Bild über dort vorkommende Konzentrationen des Schwefelwasserstoffs:

	Datum	H_2S-Menge in 1 *cbm* Luft	Geruch nach Abwasser, also nicht nur nach H_2S
		1. Luft am Wohnhaus der Kläranlage.	
1	12.12.28	1,3 *mg* H_2S in 1 *cbm*	mäßig bis geruchlos je nach der Windrichtung und -stärke
2	17.12.28	0,05 „ „ „ 1 „	sehr schwach bis geruchlos
		2. Luft über dem Klärbecken (dicht am Sammelbrunnen der Kläranlage).	
3	29.11.28	0,0 *mg* H_2S in 1 *cbm*	mäßig bis geruchlos je nach der Windrichtung und -stärke
4	9. 4.37	0,06 „ „ „ 1 „	sehr schwach und öfters ganz verschwindend

[1]) H. Cauer, diese Ztschrft. **103**, 166 (1935).

	Datum	H_2S-Menge in 1 *cbm* Luft	Geruch nach Abwasser, also nicht nur nach H_2S
3. Luft dicht über dem in der Zulaufrinne und im Sammelbrunnen lebhaft fließenden Abwasser (etwa 0,50 *m* über der Wasseroberfläche).			
5	4.12.28	16,8 *mg* H_2S in 1 *cbm*	stark nach faulendem Abwasser
6	6.12.28	7,5 „ „ „ 1 „	„ „ „ „
7	12.12.28	10.5 „ „ „ 1 „	„ „ „ „
8	17.12.28	3,2 „ „ „ 1 „	„ „ „ „
9	9. 4.37	22,3 „ „ „ 1 „	„ „ „ „

Die Untersuchungen sind sämtlich bei regenfreiem Wetter und mäßigem Wind durchgeführt worden.

In einem geschlossenen Laboratoriumsraum wurde der Luft ein Schwefelwasserstoff-Gehalt in verschiedenem Ausmaß mitgeteilt und dieser in der oben angedeuteten Weise bestimmt. Ferner diente zur Schätzung des Schwefelwasserstoff-Gehalts eine auf der Bräunung von Bleipapier beruhende Methode[1]). Die Untersuchungsergebnisse in Zusammenhang mit der beobachteten Geruchsempfindung finden sich in folgender Tabelle.

	Schwefelwasserstoffgehalt in der Luft bestimmt durch Titration mit Jodlösung	Schwefelwasserstoffgehalt in der Luft geschätzt nach der Verfärbung des Bleipapiers	Stärke der Geruchsempfindung
1	0,81 *mg* H_2S in 1 *cbm*	unter 1,5 *mg* in 1 *cbm*	deutlich
2	1,25 „ „ „ 1 „	1,5—3,0 „ „ 1 „	sehr deutlich
3	5,31 „ „ „ 1 „	2,0—4,5 „ „ 1 „	stark

Nach diesen Beobachtungen war der Schwefelwasserstoff bei den unter Nr. 2 und 4 mitgeteilten Versuchen auf der Kläranlage nur noch sehr schwach zu riechen, so daß die untere Grenze der Riechbarkeit dieses Stoffes unter den auf einem Rieselfeld vorliegenden Verhältnissen erreicht zu sein schien. Diese dürfte also etwa bei 50 γ in 1 *cbm* Luft liegen. Unter besonders sorgfältig gewählten Versuchsbedingungen hat zwar Henning, wie H. Bach mitteilt[2]), als Riechschwelle für Schwefelwasserstoff nur 0,1 γ in 1 *cbm* Luft ermittelt, doch würde diese äußerst geringe Menge unter den auf dem Rieselfeld vorherrschenden Umständen wohl nicht mehr erkannt werden können. Auch muß, worauf H. Bach ebenso wie Böttcher[3]) hinweist, berücksichtigt werden, daß Feststellungen über die Riechschwelle sehr von der individuellen Empfindlichkeit

[1]) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 654 (1921). — [2]) Gesundh. Ing. **60**, 223 (1937). — [3]) a. a. O. S. 105.

des Beobachters und von den Versuchsbedingungen abhängig sind, und daß somit die Ermittlung der Riechschwelle zur genauen Mengenangabe eines Stoffes wohl kaum zweckmäßig sein dürfte. Bei 0,8 *mg* Schwefelwasserstoff in 1 *cbm* Luft war ein deutlicher Geruch festzustellen; über 1 *mg* in 1 *cbm* konnte der Geruch als sehr deutlich bezeichnet werden und bei 5 *mg* in 1 *cbm* war ein starker Geruch vorhanden.

Diese Zahlen liegen, insbesondere hinsichtlich der unteren Geruchsgrenze, erheblich niedriger als die von F. Flury und F. Zernik[1]) (in den Tabellen auf Seite 135 und 139) mitgeteilten Werte von Schwefelwasserstoff-Konzentrationen; sie liegen vor allen Dingen sehr erheblich unterhalb der Angaben für die Anreicherungen, die als giftig angesehen werden. Nach Flury-Zernik[2]) soll die Giftigkeit H_2S-haltiger Luft bei mehrstündiger Einatmung etwa mit 100—150 *mg* je 1 *cbm* Luft beginnen. Somit werden in der freien Atmosphäre vorkommende H_2S-Anreicherungen wohl kaum als eine unmittelbare Gesundheitsbedrohung, vielmehr nur als eine wohl manchmal schwer erträgliche Belästigung zu werten sein, die man aber vielleicht ähnlich wie eine starke Lärmbelästigung beurteilen kann.

Daß bei Hartgummifabriken Möglichkeiten der Schwefelwasserstoff-Bildung bestehen, habe ich durch mäßiges Erwärmen einer Hartgummiprobe bestätigen können. Bei der hier vorliegenden Probe konnte festgestellt werden, daß Hartgummi schon bei Wasserbadtemperatur langsam Schwefelwasserstoff abspaltet und mit steigender Temperatur erhebliche Mengen dieses Gases abgibt. Bis 185° C, bei welcher Temperatur in geringem Umfang eine Destillation organischer Zersetzungsprodukte einsetzt, wird etwa $^1/_3$ des Gewichts der Probe als Schwefelwasserstoff abgespalten.

Versuche.

A. Schwefelwasserstoffbestimmung mit Hilfe von Cadmiumacetatlösung.

1. *Einfluß des Zusatzes von Cadmiumacetatlösung.*

50 *ccm* stark verdünntes H_2S-Wasser wurden mit 10 *ccm* Cadmiumacetatlösung (2%) versetzt und dann zu überschüssiger Jodlösung (50 *ccm* 0,1 n-Lösung) gegeben; ferner wurden 50 *ccm* desselben H_2S-Wassers ohne Cadmiumzusatz zu 5 *ccm* 0,1 n-Jodlösung hinzu gesetzt. Die Titration mit 0,1 n-Thiosulfatlösung ergab bei einem ersten Versuch in Lösung 1 2,13 *mg* H_2S, in Lösung 2 2,18 *mg* H_2S. Bei einem zweiten Versuch in Lösung 1 1,7 *mg* H_2S, in Lösung 2 1,7 *mg* H_2S. Die vollständige und leichte Umsetzung von Cadmiumsulfid und Jod wird aber nur erreicht, wenn Schwefelwasserstoff in nicht zu großer Menge vorhanden ist und das Sulfid sich aus der fast neutralen Lösung fein verteilt oder kolloidal abscheidet.

[1]) a. a. O. S. 135, 139. — [2]) a. a. O. S. 138.

2. *Nachträglicher Zusatz der Jodlösung zur Cadmiumsulfidsuspension.*

Von 50 *ccm* des durch Zusatz eines Cadmiumacetatüberschusses getrübten H_2S-Wassers wurde die eine Hälfte zu überschüssiger 0,1 n-Jodlösung hinzugefügt und die andere mit derselben Menge Jodlösung versetzt. Durch Titration wurden in der ersten Hälfte 1. 6,03 *mg* H_2S; 2. 3,57 *mg* H_2S, in der zweiten Hälfte ebenfalls 1. 6,03 *mg* H_2S; 2. 3,57 *mg* H_2S ermittelt.

3. *Zusammensetzung der Absorptionslösung und Titration des Schwefelwasserstoffs.*

Zur H_2S-Bindung wurde eine Lösung folgender Zusammensetzung verwendet:

2 *g* Cadmiumacetat oder 1,6 *g* Cadmiumchlorid und 2,5 *g* Natriumacetat werden in Wasser gelöst; die Lösung wird unter Zusatz von 2—3 *ccm* Eisessig mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt.

In den Waschrohren werden 10 *ccm* verwendet.

Nach Beendigung des Versuchs wird die opalisierende oder getrübte Lösung in einen Erlenmeyerkolben übergeführt und das Filter des Waschrohres mit titrierter Jodlösung (0,1 n oder auch verdünntere Lösung) übergossen. Nach kurzer Einwirkungszeit vereinigt man unter Nachspülen mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser diese Lösung mit der Cadmiumlösung und titriert nach Beendigung der Umsetzung zwischen Cadmiumsulfid und Jod das unverbrauchte Jod zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 1,7 *mg* H_2S.

4. *Schwefelwasserstoff-Absorption mit 10 ccm Cadmiumlösung im Waschrohr bei einer Geschwindigkeit des Luftstroms von 200—300 l in 1 Stde.*

Schwefelwasserstoffhaltige Luft wurde etwa 10 min lang durch zwei hintereinander geschaltete und mit je 10 *ccm* Cadmiumlösung beschickte Waschrohre hindurch gesaugt. Der Schwefelwasserstoff wurde im ersten Rohr festgehalten und war im zweiten Rohr nicht mehr nachweisbar.

1. Versuch: 30 *l* Luft in etwa 10 min; im ersten Rohr 18 *mg* H_2S (= 600 *mg* H_2S in 1 *cbm*), im zweiten Rohr 0,0 *mg* H_2S.

2. Versuch: 50 *l* Luft in etwa 15 min; im ersten Rohr 16 *mg* H_2S (= 320 *mg* H_2S in 1 *cbm*), im zweiten Rohr 0,0 *mg* H_2S.

B. Schwefelwasserstoff in der Luft auf dem Klärwerk.

	Datum des Versuchs	Angesaugte Luftmenge	Verbrauch an Jodlösung
		1. Luft am Wohnhaus.	
1	12. 12. 28	159,6 *l*	0,7 *ccm* 0,02 n-Lösung
2	17. 12. 28	310 *l*	0,05 „ 0,02 „
		2. Luft über dem Klärbecken.	
3	29. 11. 28	50 *l*	0,0 *ccm* 0,02 n-Lösung
4	9. 4. 37	410 *l*	0,15 „ 0,01 „

	Datum des Versuchs	Angesaugte Luftmenge	Verbrauch an Jodlösung
	3. Luft dicht über dem strömenden Abwasser.		
5	4. 12. 28	57,5 *l*	2,8 *ccm* 0,02 n-Lösung
6	6. 12. 28	60 *l*	1,3 „ 0,02 „
7	12. 12. 28	57 *l*	1,7 „ 0,02 „
8	17. 12. 28	57 *l*	0,55 „ 0,02 „
9	9. 4. 37	60 *l*	7,87 „ 0,01 „

C. Schwefelwasserstoff in der Luft eines Laboratoriums.

Größe des benutzten Raumes = 182 *cbm*.

Erzeugung des H_2S-Gehaltes der Raumluft durch Aufstellen von Schwefelwasserstoffwasser im Raume, und zwar bei

Versuch 1 von 50 *ccm* im unbedeckten Becherglas,

Versuch 2 von 250 *ccm* in offener Schale von 15 *cm* ∅,

Versuch 3 von 2mal je 250 *ccm* in offener Schale von 15 *cm* ∅.

D. Schwefelwasserstoffbildung aus Hartgummi.

1 *g* Hartgummi (abgefeiltes Pulver) wurde in einem kleinen Fraktionierkolben im Sandbad langsam erhitzt. Der sich bildende Schwefelwasserstoff wurde durch einen langsamen Luftstrom in eine mit Cadmiumlösung beschickte Gaswaschflasche übergeführt.

Die Schwefelwasserstoffbildung begann bei etwa 100°, war bei 150° bis 160° lebhaft und auch bei 185°, als die Erhitzung wegen Auftretens geringer Mengen organischer Zersetzungsprodukte abgebrochen wurde, noch nicht beendet. 10 *ccm* der auf 200 *ccm* aufgefüllten, trüben Absorptionsflüssigkeit verbrauchten: 10,7 *ccm* 0,1 n-Jodlösung. Sie entsprechen 36,4% H_2S, berechnet auf das Ausgangsmaterial. Das Hartgummi enthielt 43,84% Gesamtschwefel.

Qualitative Untersuchung auf Säuren in Gegenwart von Thiosulfaten.

Von

Arnaldo Foschini.

[Eingegangen am 3. Mai 1937.]

Wenn auch die qualitative Untersuchung von festen Substanzen oder von Lösungen auf Säuren gewöhnlich kein besonderes Problem darstellt, so wird doch diese Aufgabe schwieriger, wenn Bestandteile darin enthalten sind, die in bestimmter Weise den Nachweis durch gewisse Reagenzien verändern, maskieren oder geradezu unmöglich machen.

Natürlich werden im Unterricht solche Fälle vermieden, weil sie den Anfänger ablenken und verwirren könnten; sie kommen aber in der Praxis vor, und deshalb ist es notwendig, Untersuchungen darüber anzustellen und nach brauchbaren Methoden zu suchen, die man dann aber auch nach meiner Meinung zweckmäßig veröffentlicht.

Auf einen solchen Fall, der mir in meiner Berufstätigkeit entgegengetreten ist, will ich näher eingehen und die Art schildern, die mir am einfachsten und sichersten zu seiner Lösung erschien; es handelte sich um die Untersuchung von Lösungen, in denen Thiosulfate vorhanden sind, auf Säuren.

Es ist bekannt, daß die Gegenwart von Salzen der Thioschwefelsäure in den zu untersuchenden Lösungen Schwierigkeiten hinsichtlich des Nachweises der anderen Säuren bedingt, vor allem wegen der dabei auftretenden Schwefelabscheidung, die immer durch das Ansäuern der Lösungen verursacht wird und nur schwierig zu beseitigen ist. Infolgedessen sind die Lösungen nicht klar, außerdem treten aber auch Reduktionen ein, die in gewissen Fällen so stark auf den Verlauf der Reaktionen einwirken, daß diese nicht mehr zu erkennen sind.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, habe ich ein Oxydationsmittel verwendet. Von den verschiedenen Oxydationsmitteln ist das Wasserstoffsuperoxyd wohl am meisten geeignet, weil es nicht nur sehr stark oxydierend wirkt, sondern auch den großen Vorteil bietet, daß es keine neuen Ionen in die Analyse einführt, wenn man von den kleinen Mengen der in ihm enthaltenen Stabilisierungsmittel absieht.

Um möglichst energisch vorzugehen, ohne das Volumen der Flüssigkeit stark zu vergrößern, habe ich immer 30%iges Wasserstoffsuperoxyd benutzt, und zwar Perhydrol von Merck.

Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Thiosulfate ist in verschiedenen Richtungen von zahlreichen Autoren untersucht worden. Selbstverständlich verweise ich nur auf solche ausführliche Zusammenfassungen[1]), die auch eine eingehende Zusammenstellung des Schrifttums bringen.

Für den von mir verfolgten Zweck ist auf Grund der bekannten Unterlagen zu beachten, wie sich die Lösung eines Thiosulfats verhält, wenn sie in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd mit Säuren behandelt wird.

Wenn man einer nicht stark konzentrierten Natriumthiosulfatlösung Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, so bemerkt man sofort eine deutliche Erwärmung; wenn man dann mit Salpetersäure ansäuert, nimmt die

[1]) J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, X. S. 496 (1930). P. Pascal, Traité de Chimie Minérale, I, S. 168 (1932).

Erwärmung so zu, daß die Flüssigkeit ins Sieden geraten kann; schließlich beginnt sie aufzubrausen. Die Zugabe von Säure ruft aber keine Trübung mehr hervor; wenn sie in gewissen Fällen doch noch auftritt, so ist sie durch Abscheidung von Schwefel bedingt, und bei Beendigung des Aufbrausens ist die Flüssigkeit wieder klar geworden. Das Aufbrausen kann beschleunigt und verlängert werden, wenn man die Flüssigkeit erwärmt.

Wenn man von einer stark konzentrierten Thiosulfatlösung ausgeht und nicht vorher verdünnt, so schäumt die Flüssigkeit bei den ersten Tropfen Wasserstoffsuperoxyd leicht auf. Nach Aufhören des Aufbrausens bei weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd kann man nach Belieben eine der Thiosulfatkonzentration entsprechende weitere Menge von Wasserstoffsuperoxyd hinzufügen; man wartet das Aufbrausen ab oder veranlaßt es durch Erwärmen. Solange die Lösung noch warm ist, wird sodann Salpetersäure hinzugegossen. Falls man mit einer genügenden Menge Wasserstoffsuperoxyd arbeitet, so beobachtet man entweder gar keine Trübung oder diese verschwindet rasch; die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar.

Wenn man dem Gemisch von Thiosulfatlösung und Wasserstoffsuperoxyd Salzsäure oder Schwefelsäure hinzufügt, so wird die Flüssigkeit durch Schwefelabscheidung etwas getrübt, aber auch dann wird die Flüssigkeit nach dem Aufbrausen, das auch in diesem Fall eintritt, wieder vollkommen klar.

In allen Fällen verhindert also die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd die Trübung, die man bei Zugabe einer Säure zu einer Thiosulfatlösung sonst immer erhalten hätte.

Ich beschreibe nun, wie die wichtigsten Säuren nachzuweisen sind, wenn Thiosulfate vorliegen.

Jodwasserstoffsäure. Wenn die Lösung neutral oder leicht alkalisch ist, so fügt man Wasserstoffsuperoxyd hinzu und wartet die Beendigung des Aufbrausens ab. Je nach der Menge der vorhandenen Jodverbindung wird die Flüssigkeit sofort oder fast sofort rot; sie kann aber auch braun und trübe werden wegen der Abscheidung von Jod, die sich teilweise wegen der Erwärmung auch in dem Auftreten von violetten Dämpfen äußert. Nach Abkühlung der Lösung fügt man Chloroform hinzu, das sich violett färbt.

War die Lösung stark alkalisch, was üblicherweise beim Auflösen zum Zweck der Säureuntersuchung vorkommt, so fügt man einem Teil langsam eine Mischung von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd hinzu (1 Teil Salzsäure und 2 Teile Wasserstoffsuperoxyd). Die Lösung bleibt klar und das Jod, das sich abscheidet, kann beim Ausschütteln mit Chloroform erkannt werden.

Bromwasserstoffsäure. Wenn die Lösung neutral ist, wird sie direkt mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt; dann wird langsam konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird trübe, sie erwärmt sich, sie braust auf und wird dann klar. Das Brom, das sich abscheidet und der Flüssigkeit je nach der Menge des vorhandenen Bromsalzes eine mehr oder weniger deutliche rötliche Farbe verleiht, verflüchtigt sich infolge der Erwärmung und kann in einer Vorlage entweder an der Farbe oder durch den Geruch erkannt werden. Auf jeden Fall wird die Lösung sofort gekühlt, und daher bleibt immer soviel Brom zurück, daß es durch Hinzufügen von Chloroform in der Weise bestätigt werden kann, daß dieses beim Umschütteln die charakteristische gelbe Färbung annimmt.

Wenn die Lösung alkalisch ist, ist der Zusatz einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure (2—3 Teile Wasserstoffsuperoxyd und 1 Teil Schwefelsäure) vorzuziehen. Nach Trübung und Aufbrausen wartet man die Klärung ab und kühlt dann sofort ab. Wenn das Chloroform, das man anschließend hinzufügt, gelb wird, ist Brom vorhanden.

Die beiden Reaktionen sind schwach, denn das Brom, das sich abscheidet, wird viel leichter als das Jod durch die Erwärmung oder das Aufbrausen entfernt. Man muß also so rasch wie möglich abkühlen, um den Bromverlust herabzusetzen.

Salzsäure. Sowohl eine neutrale als auch eine alkalische Lösung wird mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt und dann langsam mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, sobald die Flüssigkeit wieder klar geworden ist; wenn sie eine Trübung angenommen hat, fügt man einige Tropfen Salpetersäure und Silbernitrat hinzu. Wenn Chloride vorhanden sind, bildet sich der charakteristische weiße käsige Niederschlag.

Chromsäure. Das Vorhandensein von Thiosulfat verhindert nicht nur die Reaktion mit Bleiacetat, sondern auch die mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Sowohl neutrale als auch alkalische Lösungen werden daher mit einer Natriumthiosulfatlösung im Überschuß und dann tropfenweise mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Man beobachtet dann starkes Aufbrausen und deutliche Erwärmung; wenn Chromate vorhanden sind, wird die Flüssigkeit zuerst mehr oder weniger rotbraun und dann rasch bläulichgrünlich.

Salpetrige Säure und Salpetersäure. Sowohl die Reaktion von warmer konzentrierter Schwefelsäure auf die feste Substanz als auch die durch Zinkstaub und Eisenstaub in alkalischer Lösung erzielte Reduktion kann durch Bildung von Ammoniak das Vorhandensein von salpetriger Säure und Salpetersäure bekunden.

Um das Vorhandensein von salpetriger Säure nachzuweisen, benutzt man die Reaktion der Sulfanilsäure und des α-Aminonaphthalins (Griess-Reaktion) in einem stark verdünnten Teil der Lösung, die man erhält, wenn man die feste Substanz mit Wasser umrührt und filtriert.

Arsensäure. Die Reaktion kann nach Ansäuerung mit Salzsäure und nachfolgender Alkalisierung mit Ammoniak mit Magnesiamixtur erfolgen. Der Schwefel, der sich dabei abscheidet, läßt den Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat nicht erkennen; er kann aber deutlich sichtbar gemacht werden, wenn man nach dem Filtrieren und Auswaschen desselben das Filter mit einigen Tropfen Silbernitratlösung betupft, wodurch eine ziegelrote Färbung von Silberarsenat hervorgerufen wird.

Zweckmäßiger ist es aber, die alkalische Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und dann mit Salzsäure zu behandeln, wobei man das Aufbrausen bis zur Klärung der Flüssigkeit treibt. Dann wird sie mit Ammoniak alkalisch gemacht; hierauf fällt man mit Magnesiamixtur. Der Niederschlag muß aber nach dem Waschen auf dem Filter ebenfalls mit Silbernitrat geprüft werden.

Arsenige Säure. Es wird folgende bekannte Reaktion benutzt: Zu der alkalischen Lösung wird zuerst Natronlauge, dann tropfenweise eine verdünnte Kupfersulfatlösung hinzugefügt; erhält man dabei eine dunkelblaue Lösung, aus der durch Aufschäumen sich ein roter Niederschlag von Kupferoxydul abscheidet, so ist arsenige Säure vorhanden.

Phosphorsäure. Durch das Vorhandensein der Thioschwefelsäure wird die Reaktion mit Ammoniummolybdat verändert. Dagegen gelingt die Reaktion mit Magnesiamixtur gut; aber auch hierzu ist es notwendig, zu der alkalischen Lösung Wasserstoffsuperoxyd und dann Salzsäure hinzuzufügen. Nach Beendigung des Aufbrausens wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, Magnesiamixtur hinzugefügt und dann filtriert und gewaschen.

Die Phosphorsäure wird indentifiziert, indem man auf das Filter einige Tropfen Silbernitratlösung gibt.

Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferricyanwasserstoffsäure. Die Thiosulfate reduzieren die Ferricyanide, so daß in der alkalischen Lösung stets Ferrocyanide gefunden werden, auch wenn ursprünglich nur Ferricyanide vorhanden waren. Der Nachweis beider Säuren ist also nicht möglich. Wenn die alkalische Lösung nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure und nach Beendigung des Aufbrausens mit Ferrosulfatlösung einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung gibt, dann ist wenigstens eine der beiden Säuren vorhanden.

Da der Nachweis der Schwefelsäure bei Gegenwart von Thiosulfaten bekannt und in vielen Anleitungen zur qualitativen Analyse zu finden ist, gehe ich nicht weiter darauf ein.

Für die Säuren, die hier nicht angeführt worden sind, besteht in jedem Fall eine bekannte Reaktion, die durch die Gegenwart von Thiosulfaten nicht so verändert wird, daß ihre Wiedererkennung unmöglich wäre. Auf jeden Fall muß man darauf achten, daß solche Reaktionen vorzuziehen sind, in denen das Lösen nicht durch Säurebildung erfolgt.

Zusammenfassung.

Es wurden die qualitativen Nachweise für eine Reihe von Säuren gelegentlich einer praktischen Untersuchung bei Gegenwart von Thiosulfaten mitgeteilt.

Dabei wurde gezeigt, wie Wasserstoffsuperoxyd mit Nutzen angewendet werden kann, um die dabei auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden. Auch wurden die sonstigen Maßnahmen angegeben, welche die oben genannten Säuren mit Sicherheit zu bestimmen gestatten.

Laboratorio di Merceologia della R. Università di Roma, April 1937.

Beiträge zur Kenntnis des Linoxyns und zur Frage der Beeinflussung des Glycerinradicals durch die Oxydation des Leinöls zum Linoxyn.

3. Mitteilung[1]).

Beiträge zur analytischen Methodik und analytische Studien auf dem Gebiete der Betriebstechnik der Linoleum- und Korkindustrie.

Von

B. Glassmann und Sarra Barsutzkaja.

Aus dem Zentrallaboratorium der Linoleum- und Korkwerke in Odessa.

[Eingegangen am 20. Januar 1937.]

Aus den Untersuchungen von G. J. Mulder[2]), A. Bauer und K. Hazura[3]), W. Fahrion[4]) und E. Orlow[5]) folgt, daß Linoxyn entweder gar kein Glycerin enthält, oder daß sein Glyceringehalt gegenüber dem Ausgangsprodukt, dem Leinöl, nur die Hälfte beträgt. Andere Forscher wieder, wie z. B. A. Eibner und G. Ried[6]), S. Coffey[7]) und J. D'Ans[8]), finden, daß bei der Leinöloxydation das Glycerin unverändert bleibt.

[1]) 1. Mitteilung: Diese Ztschrft. **106**, 273 (1936); 2. Mitteilung: Diese Ztschrft. **107**, 194 (1936). — [2]) Chemie der austrocknenden Öle (1867). — [3]) Monatsh. f. Chem. **9**, 459 (1888). — [4]) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze **27**, 158, 201 (1920). — [5]) Untersuchungen über die Kinetik chemischer Reaktionen, Dissertation, Charkow 1913, S. 310. — [6]) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze **32**, 233 (1925). — [7]) Farbenztg. **29**, 1458 (1924). — [8]) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze **34**, 296 (1927).

Da man aus dem Glyceringehalt des Linoxynkomplexes einen Schluß auf dessen Natur zu ziehen vermag, so schien es uns von Interesse, diese Frage einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Das Programm unserer Untersuchung war folgendes:

A. Quantitative Glycerinbestimmungen sollten durchgeführt werden:

1. In sämtlichen Zwischenprodukten des Betriebslinoxyns, das in unserer Fabrik nach dem Verfahren von Friedrich Walton und Gebrüder James E. und Charles S. Bedford, unter Voroxydation des Leinöls in sogenannten Regentürmen, dargestellt wird:

2. in dem in Äthyläther löslichen und darin unlöslichen Anteil des Betriebslinoxyns (als L I bezeichnet);

3. in einer Linoxynprobe, die aus einem Produkt stammt, das sich an der Wandung der Regentürme in Gestalt von halbdurchsichtigen Zäpfchen ansammelt; das Produkt ist von gelbbrauner Farbe, sehr elastisch und besitzt große Ähnlichkeit mit dem Tücherlinoxyn; die Probe war zwei Jahre alt; im folgenden wird sie mit L II bezeichnet;

4. in dem in Äther löslichen und unlöslichen Anteil des Präparates L II;

5. in einer Linoxynprobe, die durch Trocknen von Leinöl unter Zusatz von Kobaltsiccativ auf Glasplatten gemäß den Angaben von Orlow erhalten worden war.

B. Bestimmungen des aktiven Sauerstoffs sollten durchgeführt werden im Betriebslinoxyn und in seinem in Äther löslichen und unlöslichen Anteil.

C. Aus den Linoxynproben 1, 2, 3 und 4 sollten die Fettsäuren isoliert, mit Petroläther in zwei Fraktionen getrennt und die summarischen Konstanten einer jeden Fraktion bestimmt werden.

Versuchsteil.

Quantitative Glycerinbestimmung in verschiedenen Leinölproben.

Nach Mulder[1]) beträgt der Glyceringehalt des Leinöls 5,6—6%, nach F. Sacc[2]) 5,8% und nach W. Fahrion[3]) 9—11,27%. Theoretisch berechnet sich der Glyceringehalt in einem Triglycerid der Leinölsäuren zu 10,5%, in einem Diglycerid zu 15,05% und in einem Monoglycerid zu 26,1%. Die Glycerinbestimmungen wurden nach Otto Hehner[4]) ausgeführt. Die nach Verseifung und entsprechender Reinigung mit Silbercarbonat und basischem Bleiacetat erhaltenen Lösungen wurden mit Wasser bis zu dem in der Tab. I (S. 253) angegebenen Volumen verdünnt

[1]) a. a. O. — [2]) Ann. der Chem. **51**, 213 (1844). — [3]) Die Chemie der trocknenden Öle (1911). — [4]) Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., IV, S. 456 (1933).

und 25 *ccm* der Lösung mit 25 *ccm* Bichromatlösung und 50 *ccm* Schwefelsäure versetzt; nach erfolgter Oxydation wird die Chromsäuremischung auf 500 *ccm* aufgefüllt; von dieser Lösung wurden 50 *ccm* entnommen für die Rücktitration mit Thiosulfat.

Analysenbeispiel: Öleinwage 4,7082 *g*; erste Verdünnung 250 *ccm*, die folgenden Verdünnungen wie oben beschrieben. Zur Rücktitration wurden verbraucht 30,7 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung; ferner wurden 37,2 *ccm* für den blinden Versuch benötigt. 37,2 *ccm*—30,7 *ccm* = 6,5 *ccm*; da 1 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung 0,6575 *g* Glycerin entspricht, so berechnet sich der Glyceringehalt des Leinöls nach folgendem Ansatz:

$$\frac{6{,}5 \times 0{,}6575 \times 500 \times 250 \times 100}{1000 \times 50 \times 25 \times 4{,}7082} = 9{,}08\%.$$

Tabelle I.

Nr. der Leinölprobe	Leinöleinwage *g*	Erste Verdünnung der gereinigten Glycerinlösung *ccm*	Verseifung mit wäßriger oder alkoholischer Lauge	Verbraucht 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zur Rücktitration der unverbrauchten Chromsäure *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zum blinden Versuch *ccm*	Gefunden Glycerin %
1	4,7082	250	Alkoholische Lauge	30,7	37,2	9,08
2	6,0824	„	Wäßrige Lauge	28,6	37,2	9,38
3	6,0814	500	„	32,0	37,1	10,95
4	9,4686	„	„	30,9	37,1	8,80
5	5,7578	1000	„	34,6	37,2	11,87

Wie aus der Tab. I zu ersehen ist, schwankt der Glyceringehalt der untersuchten Leinölproben zwischen 8,8 und 11,87%.

B. Glycerinbestimmungen in Linoxyn und in seinen Zwischenprodukten.

Die Anwesenheit von Linoxynzwischenprodukten in unserem Betrieb erklärt sich aus der nachstehend beschriebenen Umwandlung des Leinöls in Linoxyn:

1. Das Leinöl wird zunächst in sogenannten Regentürmen einer Voroxydation unterworfen, bis es das spezifische Gewicht 0,985 erreicht hat.

2. Aus den Regentürmen gelangt das Öl in horizontale Kessel, wo es durch weitere Luftoxydation bis zur halbflüssigen Konsistenz eingedickt wird.

Tabelle II.

Nr. der Analyse	Untersuchungsobjekt	Einwage	Verdünnung der Glycerinlösung *ccm*	Verseifung mit wäßriger oder alkoholischer Lauge	Verbraucht 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zur Rücktitration *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zum Blindversuch *ccm*	Gefunden Glycerin %
6	Voroxydiertes Leinöl	10,0476	500	2malige Verseifung mit wäßriger Lauge	29,9	37,38	9,8
7	„	3,8892	250	„ „	30,6	37,2	11,27
8	Bis zur Honigkonsistenz oxydiertes Leinöl aus den horizontalen Kesseln	3,678	250	„ „	30,8	37,2	11,36
9	„ „	9,9982	500	„ „	30,35	37,4	9,3
10	Betriebslinoxyn I	10,0	925	„ „	32,8	37,35	11,06
11	„ „	9,2034	1000	„ „	33,2	37,3	11,7
12	Linoxyn II in Zäpfchen	10,0	500	„ „	29,5	37,35	10,4
13	Linoxyn, auf Glasscheiben getrocknet, mit Zusatz von Kobaltsiccativ 216 Stdn. getrocknet	3,196	250	1mal mit wäßriger Lauge	31,6	37,2	11,45
14	Linoxyn, 95mal je 24 Stdn. getrocknet	2,0629	250	2mal mit wäßriger Lauge	33,0	37,3	13,7
15	Betriebslinoxyn I, mit Äther und Wasser gereinigt	8,6058	500	Wäßrige Lauge	28,9	37,5	10,5
16	Linoxyn II in Zäpfchen, mit Äther und Wasser gereinigt	9,3076	500	„ „	29,75	37,4	10,8

3. Die halbflüssige Masse wird sodann in Eisenblechpfannen aufgefangen, in Trockenöfen bei 45° 48 Stdn. und sodann 96 Stdn. bei 20—25° stehen gelassen, bis das Linoxyn seine Klebrigkeit verloren hat.

Sobald das Linoxyn diese Reife erreicht hat, wird es mit Harz zum Linoleumzement zusammengeschmolzen.

Die Reinigung der Linoxynproben mit Äthyläther erfolgt in folgender Weise: 50 *g* der zerkleinerten Probe L II (in Gestalt von Zäpfchen) werden 7mal je 24 Stdn. mit kaltem Äther digeriert, wobei der Äther alle 24 Stdn. erneuert wird. Nach der letzten Extraktion wird die Linoxynprobe 3mal mit heißem Wasser gewaschen, sodann bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen. Die Proben des Betriebslinoxyns I wurden jedoch nur 3mal je 24 Stdn. mit Äther extrahiert, da bei längerer Ätherdigestion dieses Linoxyn die Tendenz aufweist, unter starkem Quellen in Lösung zu gehen.

Die Analysenergebnisse sind in der Tab. II (S. 254) wiedergegeben.

Aus der Tab. II ist zu ersehen, daß der Glyceringehalt der Linoxynzwischenprodukte, des Betriebslinoxyns und der mit Äther und Wasser gereinigten Linoxynpräparate dem Glyceringehalt des Leinöls gleich ist: gemäß Tab. I (S. 253) schwankte der Glyceringehalt der von uns untersuchten Leinölproben zwischen 8,8 und 11,87%, war im Mittel also 10,02%; der Glycerinwert der Linoxynzwischenprodukte schwankte zwischen 9,3 und 11,7%, betrug im Mittel also 10,74%. Eine Ausnahme davon macht das Glastafellinoxyn, das 95mal je 24 Stdn. getrocknet wurde. Sein Glyceringehalt betrug 13,7%. Dieser Anstieg des Glycerinwertes findet darin seine Erklärung, daß bei so langer Oxydation (2280 Stdn.) durch Bildung flüchtiger Produkte ein Gemisch aus Di- und Triglycerid im Verhältnis von 7:3 verblieb.

Leinölsäurentriglycerid enthält 10,50% Glycerin;

folglich ist $\frac{(15{,}05 \cdot 7) + (10{,}5 \cdot 3)}{10} = 13{,}67\%$ Glycerin.

Das Glycerinradikal wird also bei der Oxydation des Leinöls zu Linoxyn nicht angegriffen.

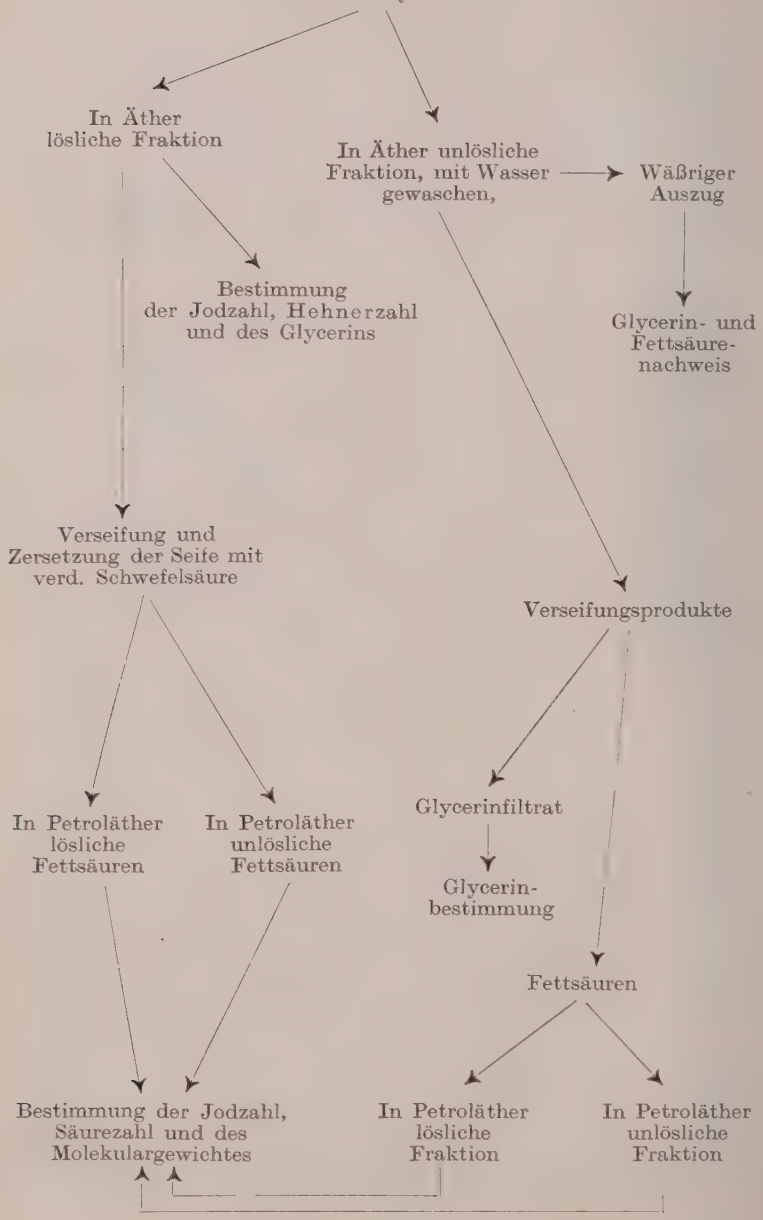
In Bestätigung der Ergebnisse von Coffey, Eibner und D'Ans folgt aus dieser Feststellung, daß die Bildung der flüchtigen Produkte — organische Säuren, Aldehyde, CO und CO_2 — bei der Oxydation des Leinöls nur durch Zersetzung der Fettsäuren (Linolensäure) erfolgt.

Die weitere Untersuchung der erwähnten Linoxynproben wurde nach folgendem Schema (S. 256) durchgeführt.

Aus den Ätherextrakten der Linoxynproben I und II wurde der Äther verdampft; in den Rückständen wurden die Hehnerzahl, die Jodzahl und das Glycerin bestimmt.

Die Untersuchung des Extraktes der Linoxynprobe II ergab: Hehnerzahl 56,6, Jodzahl 53,3 und Glycerin 12,34%. Dieser Ätherextrakt bestand also aus einer Mischung von ungesättigten Di- und Triglyceriden der Oxyleinölsäuren.

Schema der Linoxynanalyse.



Die Untersuchung des Ätherextraktes der Linoxynprobe I ergab: Hehnerzahl 73,75, Jodzahl 66,58 und Glycerin 13,1%. Folglich besteht auch die ätherlösliche Fraktion des Betriebslinoxyns ebenfalls aus ungesättigten Di- und Triglyceriden. Andere Ätherextraktproben der Linoxyne I und II wurden auf dem Wasserbad mit wäßriger Kalilauge (1:2) verseift, die erhaltenen Seifen in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure (1:5) die Fettsäuren abgeschieden. Die Behandlung der letzteren mit Petroläther ergab folgendes: Von 34,1736 *g* Fettsäuren des Linoxyns I lösten sich im Petroläther 19,223 *g* = 56,25%, ungelöst blieben 14,9506 *g* = 43,75%.

Von 18,2440 *g* Fettsäuren des Linoxyns II wurden von Petroläther 12,204 *g* = 67,2% aufgenommen, unlöslich verblieben 6,040 *g* = = 32,8%.

Die in Petroläther löslichen Fettsäuren des Linoxyns I besaßen folgende Kennzahlen: Jodzahl = 96,5, Säurezahl = 230 und Molekulargewicht, aus der Säurezahl berechnet = 244. Die Kennzahlen der in Petroläther unlöslichen Fettsäuren des Linoxyns I waren: Jodzahl = 55,3, Säurezahl = 218, Molekulargewicht = 257.

Kennzahlen der in Petroläther löslichen Fettsäuren des Linoxyns II: Jodzahl = 82, Säurezahl = 230 und Molekulargewicht = 244. Kennzahlen der in Petroläther unlöslichen Fettsäuren des Linoxyns II: Jodzahl = 41, Säurezahl = 288 und Molekulargewicht = 195.

Die in Äthyläther unlöslichen Anteile der Linoxynproben I und II wurden 3mal mit heißem Wasser gewaschen. Die eingeengten Waschwässer gaben negative Acroleinreaktion. Sie enthielten also kein freies Glycerin. Auch wurden aus diesen Waschwässern durch Extraktion mit Äthyl- und Petroläther keine Fettsäuren isoliert. Die mit Äther und Wasser gereinigten Linoxynproben I und II wurden ebenfalls mit Kalilauge (1 : 2) verseift; die Seife wurde wie zuvor in heißem Wasser gelöst; dann wurden mit Schwefelsäure die Fettsäuren abgeschieden. In dem eingeengten Filtrat wurde das Glycerin bestimmt (siehe Tab. II, S. 254). Die Fettsäuren wurden im lufttrocknen Zustande mit Petroläther in zwei Fraktionen getrennt:

28,5 *g* Fettsäuren des Linoxyns I lieferten 11,0 *g* = 38,6% in Petroläther lösliche Säuren und 17,5 *g* = 61,4% darin unlösliche Säuren.

33,0 *g* Fettsäuren des Linoxyns II ergaben 1,5 *g* = 4,5% in Petroläther lösliche Säuren und 31,5 *g* = 95,5% darin unlösliche Säuren.

Die Kennzahlen der isolierten Säuren waren folgende:

Säuren des Linoxyns I, löslich in Petroläther: Jodzahl = 90,82, Säurezahl = 200,7 und Molekulargewicht, aus der Säurezahl berechnet = 279,5.

Säuren des Linoxyns I, unlöslich in Petroläther: Jodzahl = 52,97, Säurezahl = 200,9 und Molekulargewicht = 279,2.

Säuren des Linoxyns II (in Zäpfchen), löslich in Petroläther: Jodzahl = 60,37, Säurezahl = 195,5 und Molekulargewicht = 287.

Säuren des Linoxyns II, unlöslich in Petroläther: Jodzahl = 43,3, Säurezahl = 194 und Molekulargewicht = 290.

Zur größeren Übersichtlichkeit sind die oben ermittelten Werte in der Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

Untersuchungsprodukt	Säurezahl	Jodzahl	Molekulargewicht
In Petroläther lösliche Säuren (a) des Äthylätherextraktes vom Linoxyn I	230	96,5	244
In Petroläther unlösliche Säuren (b) des Äthylätherextraktes vom Linoxyn I	218	55,3	257
Säuren (a) aus Linoxyn II	230	82,0	244
Säuren (b) aus Linoxyn II	288	41,0	195
Mit Äther und Wasser gereinigte Linoxyne I und II / In Petroläther lösliche Säuren (a) aus Linoxyn I	200,7	90,82	279,5
In Petroläther unlösliche Säuren (b) aus Linoxyn I	200,9	52,97	279,2
Säuren (a_1) aus Linoxyn II	195,5	60,37	287,0
Säuren (b_1) aus Linoxyn II	194	43,3	290

Aus der Tab. III folgt, daß die hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Petroläther einander entsprechenden Säurefraktionen, außer den Säuren (b) L II, sich voneinander, bei fast gleichem Molekulargewicht, in der Hauptsache durch die Jodzahlen unterscheiden.

Es gelingt also mit Petroläther keine vollständige Trennung der oxydierten von den unoxydierten Säuren.

Da der Glyceringehalt der von uns untersuchten Linoxynproben (außer der Glasplattenprobe) einem Triglycerid entspricht, so kann ihr Molekulargewicht aus dem Molekulargewicht der in ihnen enthaltenen, in Petroläther löslichen und unlöslichen Fettsäuren berechnet werden. Die quantitative Beziehung der einzelnen Säuren zueinander ist hier

belanglos, da ihre Molekulargewichte innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen gleich sind.

Durch Multiplikation des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren mit 3, Hinzuaddieren des Molekulargewichtes von Glycerin und Abzug dreier Wassermoleküle erhalten wir die Molekulargewichte der Linoxynproben:

$$\text{Molekulargewicht des gereinigten Linoxyns I} = \left[\left(\frac{279{,}5+279{,}2}{2}\right)3\right]+92-54=876{,}05$$

$$\text{Molekulargewicht des gereinigten Linoxyns II} = \left[\left(\frac{287+290}{2}\right)3\right]+92-54=903{,}5.$$

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Linoxyn.

Fahrion bestimmte den aktiven Sauerstoff der Oxysäuren, die aus den freien Leinölsäuren erhalten wurden, zu 1% und Eibner und Ried im Waltonlinoxyn zu 3,4%. Sie bedienten sich folgender Bestimmungsmethode[1]).

Die Einwage von 0,3—0,5 *g* Substanz wurde in Eisessig gelöst; die Lösung wurde mit 2 *ccm* 50%iger KJ-Lösung und 1 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Verlauf von 1 Stde. wurde die Mischung mit 50 *ccm* Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod in Gegenwart von Stärke titriert.

Bei Anwendung dieser Methode fanden wir aber, daß der Jodwert des blinden Versuchs viele Male größer ist als derjenige, welcher in Gegenwart von Linoxyn ermittelt wird, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Einwage *g*	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfat-Lösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfat-Lösung im blinden Versuch *ccm*
0,2474	6,1	13,1
0,3453	5,3	„
0,3436	6,4	„
0,4746	4,8	„
0,4312	3,0	„

Es folgt somit, daß unter den Bedingungen der obigen Versuche das ungesättigte Linoxyn Jod addiert.

[1]) A. D. Luttringer, La linoxyne et le linoléum, S. 53 (1928).

Die Methode ist daher in obiger Form zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nicht verwendbar. Nach vielen vergeblichen Versuchen änderten wir die Methode in der Weise ab, daß wir die absoluten Mengen von Schwefelsäure und Kaliumjodid in der Mischung beibehielten, nur ihren Verdünnungsgrad während ihres Zusatzes zu der Linoxynlösung änderten und ferner die Mischung 24 Stdn. stehen ließen. Zu gleicher Zeit wurde auch ein blinder Versuch angestellt.

Die Einwage von Linoxyn wurde in 15 *ccm* Eisessig gelöst, die Lösung mit 10 *ccm* 10%iger KJ-Lösung und 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt und die Mischung 24 Stdn. stehen gelassen; die Mischung wurde sodann mit 50 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod in Gegenwart von Stärke mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. In der gleichen Weise wurde auch ein blinder Versuch angestellt.

Nach Abzug des Jodwertes im blinden Versuch erhielten wir für den aktiven Sauerstoffgehalt des technischen Linoxyns folgende Werte:

Einwage *g*	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfatlösung nach Abzug des Wertes im blinden Versuch *ccm*	Aktiver Sauerstoff %
0,400	1,695	0,30
0,4150	1,600	0,30
0,4946	1,8182	0,29
0,5378	2,045	0,30
0,4965	1,704	0,27
0,3118	1,136	0,29

Der von uns ermittelte Gehalt des technischen Linoxyns an aktivem Sauerstoff ist somit geringer als derjenige, welcher von den oben erwähnten Autoren ermittelt worden ist.

In der aus Zäpfchen bestehenden Linoxynprobe konnte wegen der Unlöslichkeit der Probe in Essigsäure der aktive Sauerstoffgehalt nicht ermittelt werden. Dagegen ließ sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff bestimmen in den ätherlöslichen Fraktionen der beiden Linoxynproben:

Ätherextrakt des technischen Linoxyns.

Einwage *g*	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfatlösung *ccm*	Aktiver Sauerstoff %
0,6247	2,8	0,35
0,5152	1,6	0,31

In der in Äthyläther unlöslichen Fraktion — etwa 10% — des technischen Linoxyns konnte aktiver Sauerstoff nicht nachgewiesen werden: der Jodwert bei der Analyse war dem im blinden Versuch gleich.

Ätherextrakt der Linoxynprobe in Form von Zäpfchen.

Einwage	Verbraucht 0,1 n-Thiosulfatlösung	Aktiver Sauerstoff
g	*ccm*	%
0,9420	0,9	0,076
0,8532	0,8	0,070
0,4650	0,4	0,068
0,3255	0,3	0,073

Der Gehalt der ätherlöslichen Fraktion an aktivem Sauerstoff beträgt bei der zweiten Linoxynprobe nur ein Viertel des Gehaltes des technischen Linoxyns.

Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß die Linoxynprobe in Form von Zäpfchen 2 Jahre alt war und ihr aktiver Sauerstoff zu intramolekularer Oxydation verbraucht worden war. Die technische Linoxynprobe war jedoch frisch hergestellt worden. Die von uns erzielten Resultate betreffend den Gehalt des Linoxyns an aktivem Sauerstoff betrachten wir nur als relative Werte, denn wir sind nicht sicher, ob nicht auch bei der Jodometrie in unserer Ausführung das ungesättigte Linoxyn Jod addiert.

Versuche, den aktiven Sauerstoff im Linoxyn nach den Verfahren von H. v. Pechmann und L. Vanino[1]) und von A. Baeyer und V. Villiger[2]) zu bestimmen, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Zusammenfassung.

1. Technisches, mit Äthyläther und Wasser nicht gereinigtes Linoxyn, das zur Herstellung von Linoleumzement dient, besteht aus einer Mischung von Di- und Triglyceriden der Leinölsäuren, die, in verschiedenem Grade oxydiert, als ungesättigte Oxysäuren vorliegen.

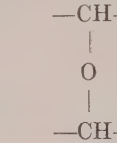
2. Der in Äther lösliche Anteil des technischen Linoxyns enthält in seiner Mischung mehr Glycerin als das mit Äther und Wasser gereinigte Produkt; folglich ist auch sein Diglyceridgehalt größer.

3. Der Glyceringehalt des mit Äther und Wasser gereinigten technischen Linoxyns entspricht dem eines Triglycerids.

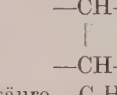
4. Linoxyn, dargestellt durch Trocknen von Leinöl auf Glasplatten unter Zusatz von Kobaltsiccativ während 2280 Stdn., bestand aus einer Mischung von 7 Teilen Diglycerid mit 3 Teilen Triglycerid.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 1510 (1894). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 3387 (1900).

5. Da das Molekulargewicht der aus dem Linoxyn leicht abspaltbaren Fettsäuren monomer ist, so beruht die beobachtete Erhöhung des Molekulargewichtes von Leinöl bei der Oxydation nach unserer Ansicht auf der Kondensation primär gebildeter Oxysäuren:



und nicht auf der Polymerisation durch Kohlenstoffbindung:



So läßt sich z. B. Truxilsäure $-C_6H_5CH-CH-COOH$ durch Destillation

in Zimtsäure $-C_6H_5-CH=CH-COOH$ überführen, nicht aber durch Verseifung.

6. Es werden die Angaben von Eibner, Coffey und D'Ans bestätigt, daß bei der Oxydation des Leinöls zu Linoxyn das Glycerinradikal nicht angegriffen wird.

7. Bei der Oxydation von Leinöl zu Linoxyn werden die Säurereste nur bis zum Diglycerid abgebaut.

8. Die Bildung von flüchtigen und anderen niedrigmolekularen Produkten bei der Oxydation des Leinöls ist folglich nur durch Abbau der Säurekomponenten der Leinölsäurenglyceride bedingt.

9. Der Gehalt des Lynoxyns an aktivem Sauerstoff verringert sich mit dem fortschreitenden Alter des Linoxyns.

Apparat für heiße Extraktionen verschiedener Art.

Von

S. M. Strepkov.

Aus der Universität Samarkand, U. S. S. R.

[Eingegangen am 16. Februar 1937.]

Das Wirkungsprinzip des Apparates besteht darin, daß der zu untersuchende Stoff mit schnell erneuerten frischen Anteilen des siedenden Lösungsmittels behandelt wird.

Der ovale, dickwandige Extraktionskolben A (Abb. 37, S. 263) aus schwer schmelzbarem Glas hat einen Inhalt von 500 *ccm*; sein breiter Hals ist mit Schliff versehen. In den Hals des Kolbens A wird ein Extraktor nach 1 oder 2 der Abb. 37 in Größe von 3×7 *cm* mit Hilfe eines Rand-

wulstes s eingehängt; dieser Randwulst ruht auf drei Zäpfchen, die in dem Hals des Kolbens angebracht sind.

Zur Extraktion von Zucker, Fett, Harz und Kautschuk wird der Extraktor 1 (mit Siphon) verwendet, während zur Bestimmung des ätherischen Öls der netzartige Extraktor 2 benutzt wird. Zum bequemen Einhängen und Herausnehmen des Extraktors aus dem Kolben A sind die bereits erwähnten Glaszäpfchen angebracht.

Bei der Bestimmung von Fett, Feuchtigkeit und ätherischem Öl wird eine Mikrobürette B von 1 *ccm* Inhalt mit Teilung auf 0,01 *ccm* verwendet. Die Mikrobürette hat einen Kühler a von 10 *cm* Länge, dessen oberer Teil durch ein Rohr mit dem 15 *cm* langen Kühler b und durch das Dampfableitungsrohr c mit dem Extraktionskolben A in Verbindung steht. Der untere Teil der Mikrobürette ist mit dem Dampfableitungsrohr c durch den Kondensator d mit dem Hahn e verbunden. Das obere Ende des Kondensators ist in das Dampfableitungsrohr c in etwa derselben Höhe, nur ein wenig höher[1]) als sich der Nullstrich der Mikrobürette befindet, eingelassen.

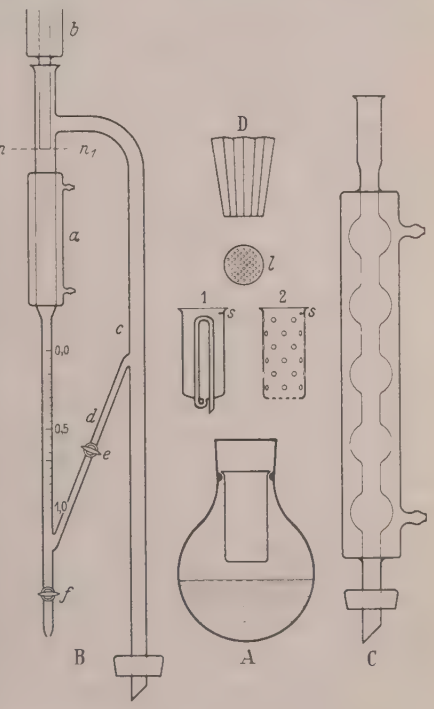


Abb. 37.

Bei der Extraktion von Zucker, Harz, Kautschuk und anderen Stoffen wird der Kugelkühler C mit Schliff verwendet.

Der zu extrahierende Stoff wird in die Hülse D eingefüllt. Die Hülse wird aus einem Rundfilter von 14—15 *cm* Durchmesser in der Weise hergestellt, daß zuerst ein Faltenfilter geknickt wird, das auf ein Probierglas oder auf ein breites Glasrohr (mit einem Durchmesser von 1,8 - 2,0 *cm*) aufgezogen wird. Das Filter wird dabei so an das Probierglas gedrückt, daß es einen flachen Boden erhält. Diese Filterhülse hat den Vorzug, daß sie bei kleinem Volumen eine große filtrierende Oberfläche hat, die wesentlich zur Beschleunigung der Extraktion beiträgt.

[1]) Also etwas höher als in Abb. 37.

Extraktion von in Alkohol löslichen Stoffen.

Die Extraktion der in Alkohol löslichen Stoffe (Zucker) wird mit Hilfe von heißem Alkohol von 95% ausgeführt. Man füllt den Alkohol in einer Menge von 150—200 *ccm* in den Extraktionskolben ein, gibt 2,0—2,5 *g* des zu untersuchenden Stoffes in die Hülse D, stellt die Hülse in den Extraktor 1 ein und deckt ihn mit dem Netzchen l zu. Der Extraktor wird sodann in den Kolben A eingehängt; dieser wird darauf mit dem Kugelkühler verbunden; das Ganze wird nun auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Lösungsmittel hat in dem Extraktor bei der Extraktion eine Temperatur von 76—77° C.

Bei energischem Sieden des Alkohols erfolgen im Extraktor im Laufe von 1 Stde. 20—25 Extraktionen.

Nach meinen Erfahrungen wird beim Einfüllen des zu untersuchenden Stoffes in einer Menge von 3,0 *g* bei einem Zuckergehalt von 12,5% die Extraktion im Laufe von 2—2½ Stdn. beendet sein.

Nach der Extraktion wird der Kolben mit einem Liebig-Kühler verbunden und der alkoholische Extrakt im Vakuum bei einer Temperatur des Wasserbades von nicht mehr als 42° C zu Sirupdicke eingedampft. Der Sirup wird mit warmem Wasser gelöst und sodann in dem Kolben auch die Entfärbung der Lösung mit Hilfe von Bleiacetat, Natriumsulfat und, wenn notwendig, auch mit Tierkohle durchgeführt. Dann wird in einen Meßkolben filtriert.

Extraktion von in heißem Wasser löslichen Stoffen.

Mit Hilfe dieses Apparates kann man die Extraktion der in heißem Wasser löslichen Stoffe, wie Gummi, Inulin, Protopektin usw., durchführen. Bei der Heißwasserextraktion von solchen Stoffen, die leicht hydrolysiert werden, wie z. B. Inulin, wird in die Hülse des Extraktors zwecks Neutralisation der möglicherweise anwesenden Säuren etwas Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat eingefüllt.

Bestimmung von Harz.

Bei der Bestimmung von Harz wird der zu untersuchende Stoff in einer Menge von 2,5—3,0 *g* in die Papierhülse D eingetragen und mit dem Netzchen l bedeckt. Als Extraktor wird der Siphonextraktor in Verbindung mit dem Kugelkühler C verwendet. Als Lösungsmittel wird Aceton benutzt. Das Erwärmen wird mit Hilfe eines Wasserbades durchgeführt.

Bei der Extraktion ist die Temperatur des Lösungsmittels 52—53° C, und der Extraktor wird im Laufe von 1 Stde. 75—80mal gefüllt. Dank der so oft wechselnden Einwirkung des Lösungsmittels ist bei einem Harzgehalt von 20—22% und einer Einwage von 3 *g* die Extraktion in 1—1½ Stdn. beendigt.

Die Bestimmung des Harzes wird mit Hilfe des harzfreien Rückstandes nach Trocknung bei 70° im Laufe von 4—5 Stdn. durchgeführt.

Bestimmung des Kautschuks.

Der harzfreie Stoff wird in dem Extraktor 1 mit Chloroform auf dem Wasserbade extrahiert. Die Temperatur während der Extraktion ist 61—62° C, wobei das Chloroform in dem Extraktor siedet und die Zahl der Durchspülungen je Stde. bis 60 beträgt.

Reiner Kautschuk wird unter diesen Untersuchungsbedingungen in folgender Zeit aufgelöst:

0,2 *g* — 45 min	0,6 *g* — 2 Stdn. 15 min
0,3 *g* — 60 min	0,8 *g* — 3 Stdn. 30 min

Bei der Bestimmung des Kautschuks aus 1 *g* Pflanzenstoff mit einem Kautschukgehalt von 28—30% (Scorzonera tau-saghisi) wird die vollständige Extraktion im Laufe von 2½ Stdn. beendigt. Der Kautschukgehalt ergibt sich aus dem Trockenrückstand oder er wird mit Hilfe von Tetrabromid bestimmt.

Gleichzeitige Bestimmung von Fett und Feuchtigkeit.

Die Extraktion von Fett wird mit Hilfe von Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die in dem Untersuchungsstoff enthaltene Feuchtigkeit wird zusammen mit dem siedenden Lösungsmittel für das Fett abgedampft und kondensiert; sie bildet in der Mikrobürette die Oberschicht. Die Tropfen des Lösungsmittels, das in dem Kühler kondensiert wird, gehen durch die Wasserschicht und durch den Kondensator d bei offenem Hahn e und fließen in den Kolben A zurück, um erneut den zu untersuchenden Stoff zu extrahieren. Die Feuchtigkeit wird aus dem Volumen des abdestillierten Wassers bestimmt, während sich der Fettgehalt aus der Differenz der Gewichte des Untersuchungsstoffes (vermindert um die Feuchtigkeit) vor und nach der Untersuchung ergibt. Vor der Analyse wird zuerst die Papierhülse im Wägegläschen im Trockenschrank getrocknet; sodann wird der Untersuchungsstoff schnell aus einem Probierglas in die Papierhülse eingeschüttet und die Papierhülse zusammen mit der Substanz in dem Wägegläschen gewogen. Die Einwage ergibt sich aus dem Gewichtsverlust des Probiergläschens. In den Extraktionskolben werden 100—150 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, der 5—6% Isobutylalkohol enthält, eingefüllt. Der Isobutylalkohol verhindert die Bildung von Emulsionen und vermindert das Anhaften der Wassertropfen an den Wandungen des Kühlers und der Bürette. Der Rückflußkühler b wird niedriger als die Eintrittsöffnung des Dampfableitungsrohres, d. h. auf die horizontale Lage n-n_1, eingestellt.

Nach dem Abdestillieren des Wassers und nach dem Abkühlen des Apparates wird das Volumen des Wassers gemessen. Die Papierhülse mit dem fettfreien Rückstand wird im Wägegläschen getrocknet und danach gewogen.

Bestimmung von ätherischem Öl.

Der zu untersuchende Stoff (1—3 *g*) wird in den netzartigen Extraktor 2 eingetragen und mit dem Netzchen bedeckt. In den Extraktionskolben wird Wasser eingegossen; zur Erzielung gleichmäßigen Siedens fügt man einige Stückchen Bimsstein oder Glas hinzu. Die Erwärmung des Extraktionskolbens wird auf dem Luftbad von Babo durchgeführt. Der Rückflußkühler wird dabei auf die Höhe von n-n_1 eingestellt. Vor der Destillation werden Mikrobürette und Kondensator zweckmäßig mit destilliertem Wasser angefüllt.

Nach dem völligen Abdestillieren des ätherischen Öls werden die Rückflußkühler a und b außer Betrieb gesetzt und mit Dampf gewaschen.

Nach dem Abkühlen der Bürette und nach dem Absitzen des ätherischen Öls wird das Ölvolumen gemessen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Hölemann. P. Haas.

Spezifische und selektive Reaktionen (Reagenzien). Die von der Union Internationale de Chimie eingesetzte „Kommission für neue Reagenzien", der die Herren W. Böttger (Leipzig), F. Feigl (Wien), A. S. Komarowsky (Odessa) und N. Strafford (Manchester), unter Vorsitz von C. J. van Nieuwenburg (Delft) angehören, hat sich mit der Herausgabe einer kritisch gesichteten Zusammenstellung der vorhandenen Daten über die Empfindlichkeit und Eindeutigkeit (Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration) für die verschiedenen Nachweise beschäftigt und während ihrer Tagung in Paris im Mai dieses Jahres beschlossen, zwischen spezifischen und selektiven Reaktionen (Reagenzien) zu unterscheiden. Sie empfiehlt diese differenzierenden Bezeichnungen zur allgemeinen Anwendung. Es sollen künftig solche Reaktionen (Reagenzien), die unter bestimmten Versuchsbedingungen für einen Bestandteil ganz eindeutig sind, als spezifisch bezeichnet werden, dagegen solche Reaktionen (Reagenzien) als selektiv, mit denen sich nur eine engere Auswahl treffen lässt, weil sie für einige (wenige) Bestandteile charakteristisch sind. Dementsprechend gibt es mehr oder weniger selektive Reaktionen (Reagenzien), dagegen ist eine Reaktion (ein Reagenz) entweder spezifisch oder nicht spezifisch. R. Fresenius.

Polarographie. Was das Verfahren im allgemeinen angeht, so hat H. Hohn[1]) sich mit der Frage auseinandergesetzt, ob man mit seiner Hilfe vollautomatische chemische Analysen durchführen kann. Er gibt

[1] Angew. Chem. **49**, 535 (1936).

eine bejahende Antwort unter der Voraussetzung, daß gewisse elektrochemische Vorbedingungen unter allen Umständen eingehalten werden. Man muß die Überführungserscheinungen bei den zu bestimmenden Ionen-Arten ausschalten, indem man ein schwer reduzierbares Kation im Überschuß zufügt. Den Adsorptionswirkungen an der Oberfläche der Tropfelektrode muß man durch einen geeigneten oberflächenaktiven Stoff entgegenwirken. Damit die Elektrode gleichmäßig tropft, wird die Viscosität des Elektrolyten durch geeignete Zusätze erhöht. Wenn man alle diese Zusatzstoffe und gegebenenfalls noch die Komplexbildner, die zur schärferen Trennung nötig sind, in einer Zusatzlösung vereinigt, kann man praktisch für jede analytische Aufgabe eine einfache Arbeitsvorschrift geben. Man muß nur die Zusammensetzung der Zusatzlösung feststellen. A. Winkel und G. Proske[1]) haben neuerdings diese Frage ebenfalls gründlich nachgeprüft.

Gewisse störende Erscheinungen bei der polarographischen Analyse vermögen neue Beobachtungen von O. H. Müller[2]) zu beleuchten. Müller hat die gleichen Erscheinungen in leichtem und in schwerem Wasser untersucht. Wenn man die Lösung von Calcium- oder Magnesiumsalzen polarographiert, erhält man auf den Kurven Maxima, die sich nicht unterdrücken lassen. In schwerem Wasser werden die Maxima viel flacher als in gewöhnlichem Wasser; ebenso verrät sich in ersterem Cystein bei Gegenwart von Kobalt nicht mehr so deutlich wie in leichtem Wasser. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die Maxima mit einer Zersetzung der Amalgame zusammenhängen, und eröffnen vielleicht die Möglichkeit, diese für analytische Zwecke unerwünschten Erscheinungen zu vermeiden.

In der Zwischenzeit ist wieder eine Reihe von Verbindungen daraufhin untersucht worden, wie weit sie sich an der Quecksilbertropfelektrode reduzieren lassen. A. Rylich[3]) hat gezeigt, daß Bromate und Jodate in ähnlicher Weise wie Nitrate und Nitrite in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen reduziert werden, und die nötigen Elektrodenpotentiale gemessen. Diese hängen in alkalischen und neutralen Lösungen von der zugehörigen Kationenart ab, wie die folgende Übersicht zeigt:

Konzentration	Wertigkeit und Art der Kationen	Potentiale	Reduziertes Ion
0,1 n	einwertig $K^{\cdot}$ $Na^{\cdot}$	— 1,09 V — 1,66 V	JO_3' BrO_3'
0,1 n	zweiwertig $Ca^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ba^{\cdot\cdot}$	— 0,84 V — 1,31 V	JO_3' BrO_3'
0,01 n	dreiwertig $La^{\cdot\cdot\cdot}$	— 0,40 V — 0,63 V	JO_3' BrO_3'

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 693 (1936); vergl. diese Ztschrft. **107**, 129 (1936). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 321 (1935). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 288 (1935).

Wie bei den Nitraten und Nitriten geht die Reduktion um so leichter vor sich, je höher die Wertigkeit beim Kation ist. In sauren Lösungen werden die freien Säuren beim gleichen Potential reduziert, unabhängig von der Wertigkeit der vorhandenen Kationen

HJO_3 bei + 0,13 V
$HBrO_3$ bei — 0,16 V.

In allen Lösungen entstehen bei der Reduktion Jodide, bezw. Bromide. Im Gegensatz dazu werden Chlorate nicht angegriffen. Die Potentialdifferenz ist immer hinreichend groß, so daß man Jodat selbst neben einem großen Überschuß von Bromat feststellen kann. Ebenso sind Jodate und Bromate polarographisch bequem neben Chloriden, Chloraten und Perchloraten zu erfassen. Auch Jodide lassen sich so bestimmen, nachdem man sie zu Jodaten oxydiert hat.

Eisen läßt sich in vielen Fällen polarographisch schlecht ermitteln, weil das Reduktionspotential für den Übergang von dreiwertigem Eisen in zweiwertiges mit dem Abscheidungspotential des Kupfers zusammenfällt und das dreiwertige Eisen außerdem durch das Quecksilbermetall bereits reduziert wird. Infolgedessen geht Quecksilber in Lösung und stört bei der Aufnahme der Polarogramme. Man kann die Reduktionspotentiale verschieben, indem man die Eisen-Ionen in Komplex-Ionen verwandelt. K. Komárek[1]) hat zu diesem Zweck Zuckerarten, insbesondere Mannit und Saccharose, zuckerähnliche Verbindungen wie Glycerin und Oxysäuren (Milch- und Citronensäure) verwendet. In saurer Lösung war die Festigkeit der Komplexe gering, d. h. die Potentiale waren ziemlich unverändert. In alkalischen Lösungen traten (besonders beim Zusatz von Mannit) zwei Wellen auf. Das Eisen wurde stufenweise bis zum Metall reduziert. Die Erscheinungen erinnern an das Verhalten von Eisen(III)-hydroxyd an der Quecksilbertropfelektrode. Auch die Potentiale liegen ähnlich wie bei dieser Reduktion. Der Verfasser empfiehlt einen Zusatz von Mannit, um in Ätzalkalien geringe Verunreinigungen von Eisen nachzuweisen.

Auch organische Verbindungen lassen sich unter Umständen polarographisch gut bestimmen. In dieser Richtung liegen wieder zwei Arbeiten aus dem Laboratorium von J. Heyrovsky vor. F. G. Jahoda[2]) hat sich mit der Elektroreduktion von Formaldehyd befaßt. Während die übrigen aliphatischen Aldehyde bei etwa —1,6 V reduziert werden, wird Formaldehyd schon bei Potentialen, die um etwa 0,1 V positiver liegen, in Methylalkohol übergeführt. In neutralen und alkalischen Lösungen lassen sich die Polarogramme am besten reproduzieren. Weil der Formaldehyd leicht flüchtig ist, darf man ganz verdünnte Lösungen vor dem Aufnehmen der Kurven nicht mit Wasserstoff behandeln, um die Luft zu entfernen. Wenn man aus diesem Grund in lufthaltigen Lösungen elektrolysiert, kann man noch 0,6 γ feststellen. Um den Gehalt an Sauerstoff in diesen Lösungen zu verringern, hat der Verfasser noch versucht, ob man nicht bei höheren Temperaturen polarographieren kann.

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 404 (1935). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 415 (1935).

Unter diesen Bedingungen erfolgt die Diffusion schneller und geringere Stoffmengen (0,08 γ) geben noch eine deutliche Stufe. So kann man auch Paraldehyd untersuchen. Im allgemeinen beeinflussen die Polymerisationsvorgänge in den Lösungen die Polarogramme. Die Größe des Diffusionsstroms hängt deshalb vom Alter der Präparate ab. Daß die Empfindlichkeit des Verfahrens am größten ist, wenn man schwach alkalische Lösungen anwendet, ist wahrscheinlich auf die Depolymerisation zurückzuführen. Weil Formaldehyd leichter reduzierbar ist als die folgenden Glieder der homologen Reihe, kann man ihn neben den anderen aliphatischen Aldehyden bestimmen, während diese nicht voneinander zu trennen sind. Alkohole, Ketone, organische Säuren und Ester stören die polarographische Bestimmung des Formaldehyds nicht. Da dieses Analysenverfahren etwa 50mal empfindlicher ist als die gewöhnlichen chemischen Methoden, die außerdem in vielen Fällen nicht anwendbar oder sehr umständlich sind, wird man es nach Möglichkeit vorziehen. Die Reduktion des Benzaldehyds, die M. Tokuoka[1]) eingehend untersucht hat, verläuft verschieden, je nach dem p_H-Wert und den Salzen, die man in der Lösung hat. Weil man reproduzierbare Kurven nur erhält, wenn keine Oxydationsprodukte zugegen sind, muß man besonders in alkalischen Lösungen schnell arbeiten, damit die Cannizzarosche Reaktion nicht eintritt. Infolgedessen wird die Höhe der Wellen von der Zeit abhängen. Benzaldehyd wird stufenweise reduziert. Zunächst bildet sich, besonders in sauren Lösungen (Pufferlösungen mit p_H-Werten zwischen 1 und 5) Hydrobenzoin; dabei spielt die primäre Wasserstoffentwicklung, d. h. auch die Diffusion der Wasserstoff-Ionen, eine wesentliche Rolle. In der zweiten Stufe entsteht Benzylalkohol auch in solchen Lösungen, in denen sich keine Amalgame bilden und ihrerseits auf den Benzaldehyd, bezw. das Hydrobenzoin, einwirken können (z. B. in Lösungen von Tetramethylammoniumchlorid). In manchen Fällen wird diese zweite Welle verdeckt durch die gleichzeitige Abscheidung von Kationen wie in Kalium- oder Natriumsalzlösungen. Zweiwertige Kationen begünstigen im übrigen die Reduktion, wie es schon vom polarographischen Verhalten der Nitrate, Nitrite, Bromate und Jodate bekannt ist. Da die Verhältnisse sonst ziemlich verwickelt sind — beispielsweise wird nur die eine oder die andere Potentialstufe beobachtet — muß wegen dieser Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Die eben behandelten Aldehyde wurden ebenfalls berücksichtigt bei zwei Untersuchungen, die A. Winkel und G. Proske[2]) über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode veröffentlicht haben. Über das Wesentliche der Arbeit ist bereits an dieser Stelle von anderer Seite berichtet worden[3]).

Daß für das polarographische Verfahren immer neue Anwendungsgebiete gesucht und gefunden werden, zeigen zwei weitere Veröffentlichungen, die sonst inhaltlich keine neuen Gesichtspunkte mehr auf-

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 392 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 693, 1917 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **107**, 129 (1936).

weisen: G. Proske[1]) will das polarographische Verfahren zur Lebensmitteluntersuchung heranziehen, um z. B. Vanillin, Heliotropin (Piperonal) oder Anisaldehyd auf diese Weise zu bestimmen. A. Roncato und B. Bassani[2]) bearbeiten mit dieser Methode biochemische Fragen, beispielsweise nach dem Kupfergehalt des Blutes. H. Hölemann.

Auf die geringe Löslichkeit einiger Phosphormolybdate haben in einer kurzen Mitteilung I. W. Illingworth und I. A. Santos[3]) hingewiesen. Während das Natriumsalz und die Salze der zwei- und dreiwertigen Metalle sich leicht lösen, geben einwertige Ionen, wie Kalium, Ammonium, Rubidium, Caesium, Silber, Thallium und Quecksilber sehr schwer lösliche Verbindungen. Man kann mit Phosphormolybdänsäure Caesium in einer Verdünnung von 1:500000 nachweisen, Kalium mit einer konz. Lösung dieser Säure bei einer Verdünnung von 1:10000. Diese Tatsache läßt sich für die qualitative und quantitative Analyse benutzen. H. Hölemann.

Das Verfahren zum Entfernen von Ammoniak und Ammonsalzen mit Formol hat neuerdings A. Hemmeler[4]) dazu benutzt, Metall-Ionen mit Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten aus Ammoniak oder Ammonsalze enthaltenden Lösungen auszufällen, in denen Niederschläge sonst nicht entstehen würden. Man muß nur gegebenenfalls das Formol in geringem Überschuß und in der Kälte anwenden, um Störungen zu vermeiden (z. B. bei der Zersetzung des Silber-Ammin-Komplexes). Unter diesen Bedingungen kann man so Silber in metallischer Form abscheiden, Kupfer nach dieser Behandlung als Kupferoxyd bestimmen (Ausfällung mit Natronlauge), Cadmium, Zink und Nickel als Carbonate ausfällen und als Oxyde zur Wägung bringen, Kobalt mit Natriumhydroxyd ausfällen, den Niederschlag in bekannter Weise im Wasserstoffstrom in Metall überführen usw. Wie diese Verfahren im einzelnen durchgeführt werden, ist in der Originalarbeit nachzusehen. H. Hölemann.

Ein Apparat für die katalytische Hydrierung kleiner Substanzmengen (wenige *cg* oder *ccm* Substanz) von J. Erdös[5]) erlaubt die Wasserstoff-Aufnahme qualitativ und quantitativ festzustellen. Der 50 *ccm*-Kolben K (Abb. 38, S. 271) hat am Grunde eine Ausstülpung A (etwa 1 *ccm*) und seitlich den Entlüftungshahn H_1. In den Kolbenhals ist die als Hohlstopfen ausgebildete Einleitungsröhre E eingeschliffen. Sie ist durch Federklammern G an K befestigt. Oberhalb des Schliffes ist E zur Kugel aufgeblasen; in diese Kugel von E ist das Ableitungsrohr des Meßgefäßes M, an dem sich der Hahn H_3 befindet, eingeschmolzen und reicht innerhalb E bis etwa zum Ende des weiteren Teiles von E (oberes Drittel von K). Die Einleitungsröhre E verengt sich dann capillar und endet 1—2 *mm* oberhalb des Bodens von A. Durch Hahn H_2, der sich an der engen, waagerechten Abzweigung von E befindet, tritt der Wasserstoff ein.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 385 (1936). — [2]) Arch. di scienze biol. **19**, 541 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4772 (1936). — [3]) Nature **134**, 971 (1934). — [4]) Annali Chim. Appl. **26**, 240 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2761 (1936). — [5]) Mikrochemie **18**, 305 (1935).

Das Hydrierungsgefäß wird an den Ansatz R_1 des Dreiwegehahns h einer 50 *ccm*-Bürette B*) mit Vakuumschlauch angeschlossen. Ansatz R_2 von h bildet den Anschluß zum Wasserstoffentwickler (oder Reduzierventil der Wasserstoff-Bombe). h: Stellung I (Wasserstoffquelle ⟶ B), II (Wasserstoffquelle ⟶ K), III (B ⟶ K). B ist mit einer Niveaubirne N verbunden. *Ausführung:* In A wird die Katalysatorlösung einpipettiert. Dann setzt man E ein, öffnet die Hähne H_1 und H_2 und verdrängt die Luft durch Wasserstoff (Stellung II des Dreiwegehahnes h). Nun wird auch H_3 auf einige Sekunden geöffnet, wieder geschlossen und die Lösung oder Suspension des zu hydrierenden Stoffes wird in M eingelassen. Vorher wird B luftfrei mit Wasserstoff gefüllt (Beschreibung im Original). Nun saugt man die Flüssigkeit (2—18 *ccm*) durch Senken von N aus M in K[1]) und spült mit $2 \times 0{,}5$—1,0 *ccm* Lösungsmittel nach. Das Gasniveau in B wird eingestellt und abgelesen; sodann wird der Hydrierungsapparat durch eine Schüttelvorrichtung geschüttelt**). Durch Heben von N erzeugt man einen geringen Überdruck in K und verfolgt den Gang der Hydrierung. Sollte der Inhalt von B nicht genügen, so ist die luftfreie Füllung zu wiederholen. Man kann K nötigenfalls elektrisch heizen, am besten durch einen Asbestmantel mit Heizwicklung. P. Haas.

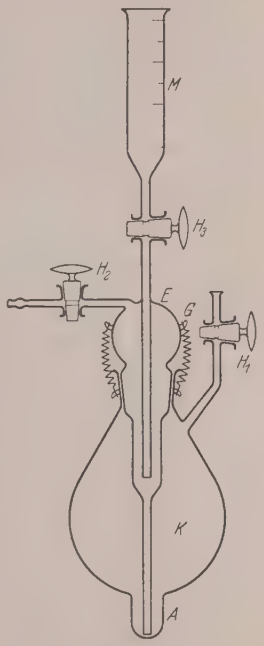


Abb. 38.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. H. Hölemann.

Nachweis und Bestimmung der Alkalien. C. H. Greene[2]) untersuchte das Verhalten von Magnesium-Uranylacetat gegenüber Natrium- und Kaliumsalzlösungen. Der Unterschied in der Löslichkeit des Natrium- und des Kaliumtripelacetates ist um so größer, je größer das Verhältnis zwischen Reagens- und Probelösung ist. Ebenso erhöht Alkoholzusatz die Empfindlichkeit der Natriumfällung mehr als die der Kaliumfällung. Allerdings kann Alkoholzusatz eine Trübung durch Ausscheidung kleiner Natrium-Magnesium-Uranylacetatmengen aus dem Reagens hervorrufen.

[1]) Dabei dürfen keine Luftbläschen in das Gefäß gelangen! — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 399 (1936). — *) Zeichnungen im Original. — **) Lichtbild der Anordnung im Original.

Zur Natriumbestimmung in geglühtem Aluminiumoxyd oder in feuerfesten Massen mit hohem Aluminiumoxydgehalt schließen H. V. Churchill, R. W. Bridges und A. L. Miller[1]) diese Substanzen auch dann durch Abrauchen mit Ammoniumfluorid auf, wenn die Proben kein Silicat enthalten. Nach Überführung in die Sulfate wird das Natrium nach H. H. Barber und I. M. Kolthoff[2]) mittels Zink-Uranylacetats gefällt. Zur Bestimmung wägt man soviel von der Probe in einen geräumigen Platintiegel ein, daß der Gehalt an Natrium nicht mehr als etwa 10 *mg* Soda entspricht. Die Probe übergießt man nun mit 20 *ccm* konz. Flußsäure und 20 *ccm* Wasser, fügt 50 *ccm* Ammoniaklösung (1:1) hinzu und raucht ab. In seltenen Fällen ist es nötig, dieses Abrauchen 1—2mal zu wiederholen. Den noch feuchten Rückstand raucht man 2mal mit je 5 *ccm* konz. Schwefelsäure ab, wobei man beim ersten Abrauchen bis zu dunkler Rotglut erhitzt. Zu dem vollkommen trockenen Rückstand gibt man 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und erhitzt kurz bis zum Entweichen von SO_3, so daß mindestens 1,5 *ccm* Schwefelsäure zurückbleiben. Man verdünnt dann mit 50 *ccm* heißem Wasser, dampft auf 7 *ccm* ein, läßt abkühlen und fügt 70 *ccm* des Zinkuranylacetat-Reagenses hinzu. Man läßt mindestens ½ Stde. lang stehen und filtriert den Niederschlag nach Zufügen von etwas Papierbrei ab. Zum Überspülen des Niederschlages auf das Filter benutzt man Reagenslösung; ausgewaschen wird der Niederschlag 2mal mit je 2 *ccm* 95%igem Alkohol und 5mal mit Aceton. Durch kurzes Erhitzen auf 105° vertreibt man das Aceton; dann löst man den Niederschlag mit heißem Wasser vom Filter. Die Lösung versetzt man mit Permanganat bis zur Rotfärbung, fügt noch 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) hinzu und reduziert nun in der Siedehitze das anwesende Uran dadurch zur 4wertigen Stufe, daß man eine Spirale aus etwa 150 *cm* Aluminiumdraht in die Lösung einlegt. Wenn die Reduktion beendet ist, läßt man abkühlen, nimmt den Aluminiumdraht heraus, spült ab und titriert mit 0,1 n-Permanganatlösung. 1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0,000382 *g* Na oder 0,000515 *g* Na_2O. Es ist empfehlenswert, gleichzeitig eine Blindprobe durchzuführen.

Eine ausführliche Untersuchung widmeten C. C. Miller und F. Traves[3]) der Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicaten. Sie versuchten, nach dem Aufschluß nach J. Lawrence Smith das Natrium in Gegenwart des großen Überschusses an Calciumchlorid als Natrium-Zink-Uranylacetat zu fällen. Die erhaltenen Werte fielen bei nur einmaliger Fällung stets um einige Zehntel Prozent zu hoch aus, zweimalige Fällung als Tripelacetat führte jedoch zu sehr befriedigenden Werten. Zur Bestimmung des Kaliums wurden drei verschiedene Methoden versucht: 1. Man fällt zuerst die geringen Mengen des anwesenden Sulfats mit einem kleinen Überschuß von Bariumchlorid aus, fügt dann genug Überchlorsäure zu, um alle Salze in Perchlorate überzuführen, und zieht aus dem zur Trockne gebrachten Perchloratgemisch die Perchlorate des

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 348 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 76, 470 (1929). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1936, S. 1390.

Calciums, Natriums und Bariums zweimal mit einem Gemisch von wasserfreiem Äthylacetat und n-Butylalkohol aus[1]). Das zurückbleibende Kaliumperchlorat wird gewogen. Bei dieser Methode bleibt leicht etwas Sulfat in Lösung, außerdem filtriert die calciumreiche Lösung nicht sehr rasch. 2. Bei der zweiten Methode wird das Gemisch der trockenen Chloride, das außerdem geringe Mengen Sulfat enthält, durch Ausziehen mit trockenem Isoamylalkohol von der Hauptmenge des Calciumchlorids befreit, dann wird das Sulfat entfernt und das Kalium nach der unter 1. erwähnten Methode bestimmt. Auch hier macht die Filtration der calciumsalzreichen Isoamylalkohollösung Schwierigkeiten. 3. Am raschesten führte die dritte Methode zum Ziel: Man fällt zuerst in Gegenwart des Calciumchlorids und des Sulfates das Kalium als Hexanitrokobaltiat, löst den Niederschlag in Überchlorsäure und entfernt nach dem Abrauchen die Perchlorate des Natriums, Kobalts und des mitgerissenen Calciums wie oben. Das zurückbleibende Kaliumperchlorat wird ausgewogen.

In einer zweiten Arbeit befassen sich Christiana C. Miller und Florence Traves[2]) mit der Bestimmung des Lithiums. Sie versuchen, das Lithium als Zink-Uranyl-Tripelacetat zu fällen. Wenn auch die vollständige Ausfällung des Lithiums sehr stark von der Konzentration der Reagenslösungen und anderen Einflüssen abhängt, so lassen sich doch nach Angabe der beiden Autoren Bedingungen finden, unter denen 0,6—10 *mg* Lithiumchlorid mit guter Genauigkeit als Tripelacetat zu fällen und zu bestimmen sind. Dabei stört ein kleiner Bruchteil an anwesendem Kaliumsalz nicht; Natrium darf natürlich nicht zugegen sein, während der störende Einfluß mäßiger Mengen von Calciumchlorid (0,12 *g* $CaCl_2 . 6 H_2O$ auf 10 *mg* LiCl) sich durch doppelte Fällung ausschalten läßt. Sehr viel Calciumchlorid macht die Fällung allerdings unvollständig. Als beste Methode zur Trennung des Lithiums von den Alkalien und der Hauptmenge des Calciumchlorids bezeichnen die Verfasserinnen die Extraktion der Chloride mit wasserfreiem Aceton nach M. H. Brown und J. H. Reedy[3]). Dabei gehen Lithiumchlorid und etwas Calciumchlorid in Lösung, Kalium- und Natriumchlorid bleiben ungelöst. Das Ausziehen ist 3—4mal zu wiederholen. Das zur Fällung des Lithiums dienende Reagens bereitet man sich durch Auflösen von 125 *g* Zinkacetat (mit 3 Mol. Krystallwasser) in 600 *ccm* Eisessig, die auf 1000 *ccm* verdünnt werden. Zur Lösung wird ein geringer Überschuß von Uranylacetat zugefügt und soviel Lithiumsalz, daß die Lösung an Lithiumtripelacetat übersättigt ist. Die gut gemischte Lösung, die etwa 1 Monat lang haltbar ist, wird bei konstanter Temperatur im Dunkeln aufbewahrt. Die zur Fällung benötigten Reagensmengen werden unmittelbar vor dem Gebrauch $\frac{1}{2}$ Stde. lang mechanisch gerührt, um Übersättigungen aufzuheben, dann filtriert und bei möglichst gleicher Temperatur verwendet. Die Lithiumchloridlösung wird zur Trockne eingedampft; dann fügt man

[1]) G. F. Smith und J. F. Ross, vergl. diese Ztschrft. **69**, 62 (1926). [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1936, S. 1395. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 296 (1931).

10 *ccm* der Reagenslösung zu, rührt $^1/_4$ Stde. lang und filtriert nach weiteren 15 min Absitzenlassen durch einen Jenaer Glasfiltertiegel, der eine dünne Schicht Asbest enthält. Man wäscht fünfmal mit je 2 *ccm* des Fällungsreagenses, dann fünfmal mit je 2 *ccm* 95%igen Alkohols, der an Lithiumtripelacetat gesättigt ist, und schließlich mit etwas wasserfreiem Äther aus. Man trocknet 10 min lang bei 40°, läßt in einem mit Calciumchlorid beschickten Exsiccator abkühlen und wägt aus. Wenn eine Umfällung nötig ist, wäscht man nur zweimal mit Alkohol aus und löst den Niederschlag mit 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure vom Filter. Das Filtrat dampft man bis zum Entstehen einer festen Krystallhaut, aber nicht bis zur Trockne ein und fällt nochmals in der beschriebenen Weise.

Eine maßanalytische Bestimmung des Kaliums veröffentlicht W. Daubner[1]). Hierbei wird das Kalium als Hydrotartrat gefällt und diese Verbindung mit Natronlauge titriert. Die Bestimmung ist auch in sulfathaltiger Lösung und neben Natrium und Magnesium anwendbar. Vorhandene Ammonsalze sind vorher abzurauchen. Zur Fällung benutzt man eine Lösung von 20 *g* Weinsäure und 5 *g* Natriumacetat in 500 *ccm* Wasser, die man mit 100%igem Methylalkohol auf 1 *l* auffüllt. Zur Bestimmung löst man das Kaliumchlorid, -sulfat oder -nitrat in möglichst wenig Wasser (0,2 *ccm* für 1 *mg* K, bei Gegenwart größerer Natriummengen bis zu 1 *ccm* Wasser/*mg* K) und macht durch Zufügen von 100%igem Methylalkohol die Lösung 50%ig alkoholisch. Nach Zusatz von Methylorange bis zur eben erkennbaren Gelbfärbung versetzt man unter ständigem Rühren mit kleinen Anteilen der Fällungslösung. Der dabei anfangs nach Rot umschlagende Indikator soll nach Zugabe der genügenden Menge Reagenslösung wieder eine gelbe Farbe zeigen. Nach 1—2stündigem Stehen filtriert man durch ein Papierfilter und wäscht drei- bis viermal mit 90—100%igem Methylalkohol aus. Das Filter gibt man nun in das Fällungsgefäß und löst den Niederschlag in etwa 50 *ccm* Wasser auf, das man vorher bis zum beginnenden Umschlag von Phenolphthalein mit Natronlauge versetzt und auf 70—80° erhitzt hat. Nach der Auflösung des Niederschlages titriert man solange mit Natronlauge, bis die Rosafärbung wieder auftritt. Der Titer der Natronlauge wird dadurch bestimmt, daß man eine gewogene Menge reines Kaliumchlorid in der beschriebenen Weise fällt und den Verbrauch an Natronlauge mißt.

Um Kalium, Natrium und Magnesium nebeneinander zu bestimmen, wägt W. Daubner die drei Metalle zuerst als Sulfate, fällt dann das saure Kaliumtartrat, verglüht nun die Weinsäure und fällt das Magnesium als Magnesiumammoniumarsenat.

A. Winkel und H. Maas[2]) arbeiteten eine Fällung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin) aus. Das zur Ausführung der Bestimmung benötigte Dipikrylamin stellt man sich aus dem in wechselnder Reinheit käuflichen Ammoniumdipikrylaminat dadurch her, daß man dieses in viel heißem Wasser löst, die Lösung

[1]) Angew. Chem. **49**, 830 (1936). — [2]) Angew. Chem. **49**, 827 (1936).

filtriert und die freie Säure mit Schwefelsäure ausfällt. Die abfiltrierte und sorgfältig ausgewaschene Säure wird auf dem Wasserbad mit einer Aufschlämmung von Magnesiumcarbonat umgesetzt, worauf die abfiltrierte dunkelrote Lösung des Magnesiumsalzes mit konz. Natriumchloridlösung in das Natriumsalz umgewandelt wird. 50 *g* dieses Natriumsalzes löst man in 10 *l* Wasser. Die Lösung, die nach einigen Tagen flockige Verunreinigungen abscheidet, wird filtriert, dann wird die freie Säure wieder ausgefällt, abfiltriert und mit Magnesiumcarbonat zur fertigen Reagenslösung (die etwa 0,2—0,5 n sein soll) umgesetzt. Zur Analyse reiner Kaliumsalze löst man das Salz in einer Porzellanschale und läßt etwa $^1/_4$ mehr als die theoretische Menge des Fällungsreagenses unter Umrühren mit einem Pistill zufließen, worauf man den entstehenden Niederschlag kräftig zerreibt. Darauf wird sofort durch einen Glassintertiegel filtriert, der Niederschlag mit eisgekühltem Wasser vollständig aufs Filter gebracht, einmal mit eiskaltem Wasser, dann mehrere Male mit einer Lösung von 0,5 *g* Kaliumdipikrylaminsalz in 1 *l* Wasser und schließlich noch einmal mit Eiswasser ausgewaschen. Durch scharfes Absaugen werden die Waschwässer möglichst vollständig aus dem Niederschlag entfernt, dann wird das Salz bei 100° 1 Stde. lang getrocknet. Bei Anwesenheit von viel Natriumsalz werden die Alkalisalzlösungen zum Sieden erhitzt und heiß mit dem Fällungsreagens versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich der dunkelrote Niederschlag grobkrystallin aus. Nach restlosem Abkühlen in fließendem Wasser wird abfiltriert und in diesem Falle nur mit eisgekühltem Wasser ausgewaschen. Bei Anwesenheit von sehr viel Natrium muß die Fällung wiederholt werden. Sulfat stört nicht, dagegen schließt die Anwesenheit von Phosphat die Verwendung des Magnesiumpikrylaminatreagenses aus. In diesem Falle muß mit einer Natriumdipikrylaminsalzlösung gefällt werden. Primäre Phosphatlösungen wie überhaupt saure Lösungen sind durch Zusatz von Natriumbicarbonat zu neutralisieren, weil sonst das freie Dipikrylamin ausfällt. Außer durch Wägung kann der Kaliumniederschlag auch nach dem Lösen in Aceton colorimetrisch bestimmt werden. Oder man verdünnt die acetonische Lösung des Kaliumsalzes mit der 3—4fachen Menge Wasser und titriert diese Lösung auf konduktometrischem Wege mit 0,1 n-Salzsäure oder besser mit 0,1 n-Naphthalin-α-sulfonsäurelösung. Hierbei ist darauf zu achten, daß die ersten Zusätze von Säure langsam erfolgen; später tritt dann eine schnelle Einstellung der Leitfähigkeit ein. Man kann auch umgekehrt den Überschuß einer gemessenen, eingestellten Dipikrylaminlösung im Filtrat des Kaliumniederschlages auf gleiche Weise bestimmen. Schließlich ist die Dipikrylaminkonzentration auch polarographisch und möglicherweise auch durch Reduktion mit Titanochlorid zu ermitteln. Die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung beträgt etwa 0,3%, die der Leitfähigkeitstitration etwa 0,5%.

C. Mahr.

Bestimmungen mittels Anthranilsäure. R. J. Shennan, J. H. F. Smith und A. M. Ward[1]) haben genauer untersucht, welche Dienste

[1]) **Analyst 61, 395 (1936).**

Anthranilsäure bei der Bestimmung von Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel und Kupfer leistet[1]). Wenn man diese Bestimmungen maßanalytisch durchführen will, muß die überschüssige Anthranilsäure in zuverlässiger Weise ermittelt werden können. Indem die Verfasser genau untersuchen, welchen Einfluß die Säurekonzentration, die Bromierungslösung (Bromid-Bromatgemisch) und die Zeit darauf ausüben, wieviel Brom von der Anthranilsäure aufgenommen wird, finden sie, daß die Reaktion nach H. Funk und M. Ditt[1]) längere Zeit beansprucht, wenn die Säurekonzentration unter 1,6 n liegt. Ist ein größerer Überschuß an Brom zugegen, so nimmt die Anthranilsäure leicht mehr davon auf, als Funk und Ditt annehmen. Deshalb ziehen Shennan und seine Mitarbeiter das Verfahren von A. R. Day und W. T. Taggart[2]) vor. Sie halten die Säurekonzentration über 1,6 n und lassen das Bromid-Bromatgemisch 30 min bei Zimmertemperatur einwirken. Der Endpunkt beim Zurücktitrieren ist besser zu erkennen als bei der Bromierung des Oxychinolins nach H. R. Fleck, F. J. Greenane und A. M. Ward[3]). Shennan, Smith und Ward haben nach dieser neuen Arbeitsweise Zink als Anthranilat ausgefällt und nach dem Wiederauflösen titriert; dabei haben sie gute Ergebnisse erzielt. Ferner haben sie die Arbeitsbedingungen festgestellt, unter denen man bei den einzelnen Metallen die genauesten gewichtsanalytischen Werte erhält. Die Verfasser haben insbesondere den Einfluß von Salzzusätzen berücksichtigt, durch die der p_H-Wert bei der Fällung geändert wird. Wenn man schwach essigsaure Lösungen von Zink fällt, werden die Resultate am besten in einer Lösung, die 5 *g* Natriumtartrat enthält. Ammoniumacetat scheint die Löslichkeit stärker zu erhöhen. Schwach essigsaure Cadmiumlösungen geben die besten Werte, ohne daß man ein solches Puffersalz zufügt. Die Löslichkeit des Cadmiumanthranilats steigt in wachsendem Maße, wenn man Natriumacetat, Ammoniumacetat oder Natriumtartrat zusetzt. Beim Kobalt sind die Analysenwerte am besten, wenn man die siedende Kobaltsalzlösung (ohne irgendwelche Zusätze) fällt und den Niederschlag über Nacht absitzen läßt. Natriumtartrat, Natriumacetat und Ammoniumacetat halten in der angegebenen Reihenfolge zunehmende Mengen an Kobalt in Lösung. Nickel läßt sich weniger genau bestimmen als die anderen Metalle. Da die Auswagen in reinen Nickellösungen etwas hoch ausfallen, ist es ratsam, Ammoniumacetat oder Natriumtartrat zuzugeben, während bei Gegenwart von Natriumacetat etwas zu wenig gefunden wird. Die besten Kupferwerte erhält man aus den Lösungen, die kein pufferndes Salz dieser Art enthalten. Ist Ammoniumacetat oder Natriumacetat zugegen, so bleibt ein wenig Kupfer in der Lösung. Weil die Kupferfällung gegen Zusätze fremder Ionen am unempfindlichsten zu sein scheint, haben die Verfasser an ihr den Einfluß des p_H-Wertes untersucht. Bei p_H-Werten zwischen 9,63 und 7,35 steigt die Auswage an, erreicht

[1]) Vergl. H. Funk und M. Ditt, diese Ztschrft. **91**, 332 (1933); **93**, 241 (1933); Chem. Ztg. **57**, 334 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 387 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. **20**, 545 (1928); vergl. diese Ztschrft. **91**, 337 (1933). — [3]) Analyst **59**, 325 (1934).

zwischen diesem letzteren Wert und 3,3 den theoretischen Wert und fällt dann wieder ab, je stärker man diese acetathaltige Lösung ansäuert. In sauren Lösungen, die kein Acetat enthalten, ist die Fällung bei p_H-Werten unter 3 ebenfalls unvollständig. Deshalb empfehlen die Verfasser, die aufgeführten Metalle nach den Angaben von H. Funk und M. Ditt in neutralen Lösungen ohne Puffersalze auszufällen. Die Verfasser haben ferner versucht, an Stelle der Anthranilsäure 3-Amino-2-Naphthoesäure zu benutzen. Da die Niederschläge in sehr feiner Form ausfallen, lassen sie sich sehr schlecht filtrieren und sind deshalb für Schnellbestimmungen ungeeignet. H. Hölemann.

Die Bestimmung von Niob in Stahl wird von L. Silverman[1]) folgendermaßen ausgeführt: Man löst 2 *g* der Legierung (Chromnickelstahl) in 25 *ccm* eines Säuregemisches, das sich aus 750 *ccm* konz. Salzsäure, 250 *ccm* konz. Salpetersäure und 1000 *ccm* Wasser zusammensetzt. Nachdem sich alles gelöst hat, setzt man 20—25 *ccm* (70%iger) Überchlorsäure zu, erhitzt, bis sich die Farbe der gebildeten Chromsäure nicht mehr vertieft, und darüber hinaus noch 5 min und kühlt ab. Man verdünnt mit 100 *ccm* Wasser und kocht das Chlor vollständig heraus. Durch diese Behandlung ist das vorhandene Niob in leicht filtrierbarer Form mit der Kieselsäure ausgefällt[2]). Der Niederschlag wird auf ein Papierfilter gebracht und 6 mal mit verdünnter Salzsäure (1:10) und einmal mit Wasser ausgewaschen. Man glüht im Platintiegel, wägt und erhält so die Summe von Nb_2O_5 und SiO_2. Dann gibt man auf diesen Rückstand 5 *ccm* Schwefelsäure (1:5) und 3—4 Tropfen Flußsäure. Man erhitzt einige Zeit auf 150—200°, bis die ganze Flüssigkeit eingedampft ist, und beginnt dann vorsichtig zu glühen, indem man zuerst die Temperatur am Tiegelrand steigert. Auf diese Weise kann man das Verspritzen vermeiden. Nachdem man bei 900° fertig geglüht hat, wägt man das Niobpentoxyd aus und erhält aus der Gewichtsdifferenz die Kieselsäure. Wenn der Niederschlag schwarz ist, kann diese Farbe von einem geringen Gehalt an niederen Oxyden oder an einem Carbid herrühren. In einem solchen Niederschlag hat der Verfasser nach dem Trocknen einen Kohlenstoffgehalt von nur 0,05% gefunden. Man kann einen solchen Niederschlag mit Flußsäure in reines Niobpentoxyd umwandeln, was darauf hindeutet, daß die Farbe hauptsächlich von niederen Oxyden herrührt. Salpetersäure und Überchlorsäure helfen in einem solchen Fall nicht, ebensowenig ist es vorteilhaft, die Flußsäure sofort beim Auflösen der Proben zuzusetzen. Wenn man die Kieselsäure entfernen will, muß ein großer Überschuß von Schwefelsäure oder Salpetersäure zugegen sein, damit sich kein Niob mit der Flußsäure verflüchtigt. Das Oxyd kann man aus dem Platintiegel entfernen, indem man ihn mit Phosphat ausschmelzt. Bei einem zweiten Verfahren löst der Verfasser in Salzsäure (1:2), kühlt ab und fällt mit Kupferron Niob, Eisen, Siliciumverbindungen und Carbide. Den abfiltrierten Niederschlag bringt man sodann in das

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 287 (1934). [2]) L. Weiss und M. Landecker, Chem. News **101**, 2, 13, 25 (1910); vergl. diese Ztschrft. **59**, 235 (1920).

Becherglas zurück, gibt 10 *ccm* Salpetersäure und 10 *ccm* Überchlorsäure hinzu und raucht ab. Dann verbleibt alles Niob im Rückstand und kann so weiter behandelt werden, wie eben beschrieben worden ist. Ist Titan zugegen, dann kann dieses Element stören. Man muß in diesem Fall die Einwage so bemessen, daß alles Titan in der überchlorsauren Lösung verbleibt. Diese kann nach den Erfahrungen des Verfassers bis zu 12 *mg* Titan aufnehmen. H. Hölemann.

Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers liegen zwei auch analytisch bemerkenswerte Arbeiten vor. M. R. Huerre[1]) hat die Umsetzung des Kupfersulfats mit Kaliumjodid genauer untersucht und gezeigt, daß diese Reaktion nur unter besonders günstigen Bedingungen die erwarteten Mengen an freiem Jod und an KupferI-jodid gibt. Er führt diese Befunde auf zwei Möglichkeiten zurück, und zwar 1. darauf, daß das zuerst gebildete KupferII-jodid nicht vollständig in die entsprechende Verbindung des einwertigen Kupfers übergeht, und 2. darauf, daß ein Teil des KupferI-jodids aus der Thiosulfatlösung nicht ausfällt. Er stellt den Einfluß fest, den die einzelnen Arbeitsbedingungen (Konzentration der Kupfersulfatlösung, der Säure, der Kaliumjodidlösung und insbesondere des Kaliumjodidüberschusses) auf die ausgeschiedene Jod- und KupferI-jodidmenge haben. Er erklärt die Tatsache, daß sich das Kupfer trotzdem quantitativ bestimmen läßt, damit, daß man mehr als den 2½fachen Überschuß an Kaliumjodid anwendet und daß außerdem bei den gebräuchlichen Konzentrationen eine unmittelbare Einwirkung des Thiosulfats auf noch vorhandenes KupferII-jodid anzunehmen ist. Diese Umsetzung soll durch Jod-Ionen beschleunigt werden. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

L. O. Hill[2]) weist erneut auf die Möglichkeit hin, Thiosulfatlösungen gegen Kupfer einzustellen. Er verfährt ähnlich wie H. Koelsch[3]) und löst 0,2—0,3 *g* des Metalls in 2—5 *ccm* konz. Salpetersäure, setzt 0,5 *g* Harnstoff hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach dem Abkühlen fügt er 6 n-Ammoniak so lange hinzu, bis ein weißer Niederschlag entsteht, löst diesen in 6 n-Essigsäure, gibt noch 5 *ccm* im Überschuß hinzu und ferner noch 3 *g* Kaliumjodid. Nachdem die Lösung 2 min gestanden hat, wird sie titriert. Wenn man noch etwa 1 *ccm* vom Endpunkt entfernt ist, werden 2 *ccm* 1%iger Stärkelösung zugesetzt. Durch besondere Versuche konnte der Verfasser zeigen, daß die Konzentration der Nitrat- und Ammonium-Ionen keinen Einfluß auf die Genauigkeit hat.
H. Hölemann.

Wolfram. Um Wolfram schnell zu bestimmen, titrieren Z. Raichinstein und N. Korobow[4]) das Wolframat mit einer Bleiacetatlösung und verwenden dabei Diaminechtscharlach 6 BS als Adsorptionsindikator[5]).

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **23**, 594 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 200 (1936). — [3]) Chem. Ztg. **37**, 753 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 386 (1914). — [4]) Chem. Journ., Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 154 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2852 (1935). — [5]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **104**, 192 (1936).

Man muß in neutralen oder ganz schwach sauren Lösungen arbeiten (am Ende der Titration darf die Konzentration an Salpetersäure nicht höher sein als 0,005 n, an Salzsäure 0,003 n!). Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat stören, wenn sie in merklicher Menge vorhanden sind, weil die Lösung schon die endgültige Farbe zeigt, bevor der Äquivalenzpunkt erreicht ist. 0,1 n- und konzentriertere Lösungen soll man mit 2 Tropfen, verdünntere Lösungen mit 1 Tropfen der 0,5%igen Indikatorlösung versetzen. Die Abweichungen in den Analysenwerten betragen 0,1—0,2%. Das Verfahren ist sehr schnell auszuführen und kann auch umgekehrt zur Bestimmung des Bleis dienen. A. del Campo und F. Sierra[1]) benutzen fluorescierende Indikatoren. Orthowolframate geben selbst in großen Verdünnungen mit Umbelliferon (2 Tropfen einer alkoholischen Lösung 8:100000) eine starke Fluorescenz in Woodschem Licht. Man titriert mit einer bekannten Bleinitratlösung, bis die Fluorescenz verschwindet. Nur wenn die Orthowolframatlösungen sehr verdünnt sind, benötigt man dazu einen kleinen Überschuß des Fällungsmittels. Damit die Analyse genau wird, soll die Wolframatlösung frei von Metawolframat und mindestens $^1/_{15}$ n sein sowie etwa 0,1 *g* Wolframtrioxyd enthalten. Dann wird der Fehler höchstens 0,5% betragen. Wenn man Chinin (5 Tropfen einer ½%igen alkoholischen Lösung) als Fluorescenzindikator verwenden will, muß die Wolframatlösung mindestens 0,2 n sein.

H. Hölemann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Untersuchung von Wasser. Die jodometrische Bestimmung der Sulfate hat N. Gussew[2]) in natürlichen Wässern, Bodenauszügen und Schlamm nach der Bariumchromatmethode von A. Komarowsky[3]) vorgenommen. Infolge der in natürlichen Wässern oft vorkommenden oxydablen organischen Substanzen werden dabei leicht zu niedrige Resultate erhalten. Da die Methode aber sowohl für Massenanalysen als auch für Analysen an Ort und Stelle besser geeignet ist als die Benzidinmethode nach F. Raschig[4]), so hat Gussew dafür eine genaue Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, die den Fehler nach Möglichkeit herabsetzt. Einerseits soll man nicht mehr Wasser, als etwa 0,03—0,05 *g* SO_4'' entspricht, in Arbeit nehmen. Andererseits behandelt man eine ebensolche Menge Wasser in gleicher Weise mit der dem verwendeten Bariumchromat äquivalenten Menge einer 0,1 n-Chromat- oder Bichromatlösung und bestimmt in dieser die zur Oxydation der organischen Substanz ver-

---

[1]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **33**, 364 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2853 (1935). — [2]) Hydrochem. Mater. (russ.) **9**, 3 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **49**, 85 (1910). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 113 (1904); **45**, 777 (1906).

brauchte Menge Chromat, die man von der zur Sulfatbestimmung verbrauchten in Abzug bringt. Bei sehr geringen Mengen Sulfat-Ion, wenn es sich also nur um Milligramme handelt, ist die Löslichkeit des Bariumchromats in Wasser (3,5 *mg/l*) zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen in natürlichen Wässern, in Bodenauszügen und Schlamm hat P. Kaschinsky[1]) verschiedene Analysen ausgeführt. Er kommt zu dem Schluß, daß bei der Bestimmung der Alkalimetalle als Chloride die errechneten Werte der Alkalimetalle um durchschnittlich 3% zu niedrig sind. Kaschinsky schlägt vor, diese Bestimmungen, die sowohl theoretisches als auch praktisches Interesse besitzen, bei derartigen Analysen möglichst genau durchzuführen.

Die volumetrische Magnesiumbestimmung nach J. Pfeifer[2]) in natürlichen Wässern hat N. Gussew[3]) auf ihre Fehlerquellen nachgeprüft. Zu ihrer Vermeidung befreit Gussew 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers mit einem Gehalt von 10—30 *mg* Mg von den Carbonaten bei 3—5 min langem Sieden durch Titration mit 0,05 n-Salzsäure gegen Alizarin; sodann bringt er die heiße Flüssigkeit in einen mit einem Überschuß von Kalkwasser beschickten Meßkolben von 200 *ccm*. Dann erhitzt er weiter 1—2 Stdn. lang im siedenden Wasserbad, füllt heiß zur Marke auf, gibt noch 5 *ccm* ausgekochtes destilliertes Wasser hinzu und läßt 24 Stdn. absitzen. In der abgeheberten klaren Flüssigkeit titriert Gussew den Kalküberschuß mit 0,05 n-Salzsäure zurück. Dabei ist die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds zu beachten, die sich dadurch völlig zurückdrängen läßt, daß man so viel Kalkwasser (etwa 0,01 n-Lösung) zusetzt, daß der Überschuß an Calciumhydroxyd etwa 74 *mg* Ca beträgt. Ebenso ist zu beachten, daß der Zusatz von 5 *ccm* Wasser zur aufgefüllten Flüssigkeit dann erfolgen soll, wenn der Unterschied zwischen der Zimmertemperatur und der Temperatur der heißen Flüssigkeit 55° C beträgt. Da auch das Abfiltrieren der Flüssigkeit vom Niederschlag falsche Resultate bedingt, so schlägt Gussew ein Abhebern der geklärten Flüssigkeit vor. Das verwendete Kalkwasser soll etwa 0,01 n sein; es wird unter denselben Bedingungen, wie sie bei der Ausführung der Analyse eingehalten werden, gegen eine 0,05 n-Salzsäure eingestellt.

Zur Härtebestimmung in natürlichen Wässern nach der Palmitatmethode von C. Blacher[4]) führt N. Gussew[5]) aus, daß diese durchaus richtige Werte gibt, die nur um etwa 0,5 Härtegrade von den durch quantitative Bestimmung des Calciums und Magnesiums errechneten abweichen. Praktisch wird die Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß aus 100 *ccm* Wasser unter Durchblasen von Luft, die von Kohlensäure befreit ist, durch Titration mit 0,1 n-Säure gegen Methylrot die Carbonate entfernt werden. Darauf wird das Wasser nach Zusatz von

---

[1]) Hydrochem. Mater. (russ.) **9**, 143 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 574 (1905). — [3]) Hydrochem. Mater. (russ.) **9**, 17 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 558 (1919). — [5]) Hydrochem. Mater. (russ.) **9**, 25 (1936).

Phenolphthalein zunächst durch alkoholische Lauge und hierauf mit Säure neutralisiert und dann mit einer 0,1 n-Palmitatlösung bis zu einer bleibenden hellrosa Färbung titriert. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Cellulose[1]). Den Einfluß von Feuchtigkeit und Calciumcarbonatgehalt auf die Stabilitätsprüfung der Nitrocellulose bei 110° C untersucht M. Demougin[2]). Diese „Prüfung nach Vieille" wird mit den Nitrocellulosepulvern („C. P.") ausgeführt, nachdem sie vorher getrocknet worden sind, d. h. durchschnittlich 1,2—1,3% Feuchtigkeit haben. Die Prüfung geschieht allgemein, ohne daß man die Probe von Calciumcarbonat befreit hat. Zum Studium des Einflusses verschiedener Feuchtigkeitsgehalte und verschiedener Gehalte an $CaCO_3$ auf die Vieilleprüfung wurden 3 Versuchsreihen mit Mustern, bezeichnet CP_1BFP (Nitropulver mit 13,4% Stickstoff), ausgeführt. Die erste Reihe wurde mit einem Muster des Postens CP_1BFP 29. 4. 1932 — A durchgeführt, dessen Alkalität einem Gehalt von 0,09% $CaCO_3$ entsprach. Ein Teil davon wurde mittels verdünnter Salzsäure in der Kälte von Kalk befreit, ein anderer Teil wurde mit Kalk übersättigt, indem man 4 Stdn. lang mit leichtem gefällten Calciumcarbonat kochte, so daß der Endgehalt an $CaCO_3$ 0,3% betrug. Man führte mit diesen 3 Sorten: CP im ursprünglichen Zustand, CP entkalkt und CP auf 0,3% gekalkt, die man nach der Trocknung zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes noch 1 Woche lang in den mit entsprechend verdünnter Schwefelsäure beschickten Exsiccatoren hatte stehen lassen, die Widerstandsprüfung nach Vieille aus.

Die beiden anderen Versuchsreihen wurden mit Mustern CP_1BFP (3. 7. 1932 — A und März 1933 A) ausgeführt, die nach dem Pressen und vor dem Kochen gezogen worden waren. Sie wurden im Laboratorium 5 Stdn. mit wechselndem Zusatz von leichtem gefällten Calciumcarbonat (Poulenc) gekocht. Wie bei der ersten Versuchsreihe wurde die Widerstandsfähigkeit bei 110° C gemessen, wobei man die Muster nahm, die zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes gedient hatten:

I. CP_1BFP Posten 29. 4. 1932 A

Gehalt an $CaCO_3$ %	Feuchtigkeitswiederaufnahme %			
	0,2	0,7	1,15	1,8
0 (mit Salzsäure entkalkt)	$6^h\,30'$	$5^h\,45'$	$5^h\,30'$	$5^h\,30'$
0,09 ursprünglich . .	$7^h\,40'$	$7^h\,35'$	$7^h\,50'$	$7^h\,30'$
0,3 gekalkt	$7^h\,50'$	$8^h\,15'$	$8^h\,15'$	9^h

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichts in Heft 5,6 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **109**, 235 (1937). — [2]) Memorial des Poudres **26**, 119 (1935).

II. CP_1BFP Bottich 20 3. 7. 1932 A

Gehalt an $CaCO_3$ %	Feuchtigkeitswiederaufnahme %			
	0,8	1,2	1,65	2,40
0 Muster bis 0,07 entkalkt .	$5^h\,5'$	$3^h\,5'$	$3^h\,45'$	$3^h\,15'$
0,07	$7^h\,4'$	$7^h\,3'$	$6^h\,50'$	$6^h\,30'$
0,17	$7^h\,10'$	7^h	$6^h\,55'$	$8^h\,45'$
0,42	$8^h\,15'$	$8^h\,20'$	$8^h\,15'$	10^h
1,02	$8^h\,30'$	9^h	$9^h\,25'$	$>10^h$
1,72	$8^h\,35'$	$9^h\,40'$	10^h	$>10^h$

III. CP_1BFP Muster März 1933 A

Gehalt an $CaCO_3$ %	Feuchtigkeitswiederaufnahme %			
	0,25	0,8	1,15	1,8
0 Muster auf 0,065 entkalkt	$6^h\,45'$	$6^h\,20'$	6^h	6^h
0,09	7^h	$7^h\,15'$	$7^h\,15'$	7^h
0,17	$7^h\,5'$	$7^h\,35'$	8^h	8^h
0,35	7^h	8^h	$8^h\,45'$	$9^h\,30'$
0,65	$7^h\,10'$	$7^h\,40'$	$9^h\,10'$	10^h
1,45	$7^h\,50'$	$8^h\,30'$	$9^h\,45'$	$>10^h$

Schlußfolgerungen: Da die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit durch das Nitropulver nur sehr gering (0,2—0,25%) ist, so sind auch die gefundenen Abweichungen in der Vieilleprüfung bei derselben Sorte, aber bei verschiedenem $CaCO_3$-Gehalt ebenfalls geringe, während das entkalkte Nitropulver einen sehr geringen Widerstand im Vergleich mit dem gekalkten zeigt; die Abweichungen wachsen mit der Wiederaufnahme an Feuchtigkeit; für die entkalkten oder sehr schwach kalkhaltigen Pulver (0,07%) nimmt der Widerstand für 110^0 C ab, wenn die Feuchtigkeitsaufnahme wächst.

Das Umgekehrte zeigt sich für die überkalkten Nitropulver (mit 0,3% und darüber). Für die Pulver mit schwachem Kalkgehalt (Größenordnung 0,1) bleibt der Widerstand für 110^0 C konstant, wenn die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit zwischen 0,3 und 1,8% schwankt; übrigens hängen diese Beziehungen auch noch von der Natur des Nitropulvers, Flocken- oder Pulverform, sowie von dem Zustand des Calciumcarbonats (gefällt, lose oder schwer, gemahlene Kreide oder geriebenes Carbonat) ab. Die Resultate zeigen, daß höherer Feuchtigkeitsgehalt eine schnellere Zersetzung des Nitropulvers bei 110^0 C herbeiführt, aber gleichzeitig die Absorption nitroser Dämpfe durch das Calciumcarbonat begünstigt, so daß diese beiden Faktoren sich gegebenen Falles ausgleichen.

Zur Bestimmung der Formylgruppen in Formylcellulose geben J. M. Jesrijelew und L. S. Ssoloweitschik[1]) eine Methode an,

[1]) Russ. Plastische Massen Nr. 5, 27 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2156 (1935).

die auf der Bildung von Äthylformiat bei Einwirkung von Alkohol und Phosphorsäure auf Celluloseformiate, Destillation und Verseifung des Esters beruht. Sie geben auch eine Beschreibung des für die Analyse geeigneten Apparats.

Eine Methode zur Bestimmung der Weiße von Papier beschreibt D. B. Judd[1]). Nach einleitenden Ausführungen über „Normalweiß" und seine Theorie[2]), Herstellung und Literatur geht der Verfasser auf die Auswahl der Muster und seine Methode über. Aus einer Reihe von 50 Papiermustern sucht er 30 heraus, 20 verwirft er als Duplikate. Als Instrument benutzt er das Priest-Langesche Reflektometer, in dem das Muster von einer weißgestrichenen Kugel diffus beleuchtet und die Menge des vom Muster reflektierten Lichts mit Hilfe eines Martens-Photometers mit dem Licht einer Stelle der Kugelfläche verglichen wird. Darauf wird die „Magnesiumschicht", eine mindestens 0,5 *mm* dicke Schicht von reinem Magnesiumoxyd, an die Stelle des Musters gebracht. Die Blickrichtung auf das Muster oder die Normale (d. h. die Magnesiumschicht) ist senkrecht und das Blickloch ist so breit, daß ein wenig spiegelndes reflektiertes Licht in das Photometer eintreten kann. Differenzen, die der Politur oder dem Glanz zuzuschreiben sind, werden so vermieden. Man macht von jedem der 30 Muster 5 Folgen. Die Mittel ergeben eine Korrektur von 1%. Der Verfasser mißt mittels eines Colorimeters, das besonders nach der Skala des I. C. I.-Systems kalibriert ist. Das Doppeltrapezoidfeld des Lummer-Brodhun-Kontrastphotometerkopfes wurde zur Betrachtung der Papiermuster entsprechend abgeändert, indem für die übliche zweiseitige Probeplatte ein Halter für die Papiermuster eingesetzt wurde. Die Beleuchtung ist einseitig gerichtet und senkrecht zur Oberfläche, der Aufsichtswinkel = 45°, die Winkelbedingungen des Beleuchtens und Betrachtens entsprechen also umgekehrt den Normalbedingungen der I. C. I. Ähnlich diesen Bedingungen wird das Messen des besonders reflektierten Strahls vermieden, und in der Tat erhält man genau gleiche Resultate. Muster und Vergleichsfläche werden entsprechend mit einer 400 Watt-Projektionslampe beleuchtet, deren Farbtemperatur bekanntermaßen eine Funktion ihrer Spannung ist. Die das Muster beleuchtende Lampe war auf 2840° K bemessen. Bei diesem Wert gab die mit einem Filter aus Corning Daylite-Glas über dem Okular versehene Lampe eine ungefähre Vorstellung von der Beleuchtung C der I. C. I. Der Beobachter konnte Gelb-Blau-Differenzen zwischen Muster und Vergleichsobjektsoberfläche durch Änderung der Spannung der Vergleichslampe feststellen und Rot-Grün-Differenzen durch Einführung eines mehr oder weniger dicken Keiles von grünem Glas vor der Fläche des Vergleichsobjekts. Nach Einsetzung einer 0,5 *mm*-Schicht Magnesiumoxyd an Stelle des Musters wurde eine analoge Einstellung gemacht. Der Spektraldurchgang des Grünkeils wurde an der dicksten Stelle gemessen und der Apparat durch Berechnung zu dem

[1]) Paper Trade Journ. **100**, Nr. 21, 40 (1935). — [2]) Journ. Opt. Soc. America **23**, 35 (1933); D. L. Mc Adam, Journ. Opt. Soc. America **24**, 188 (1934).

I. C. I. Normalen kalibriert, so daß von einer gegebenen Spannung an der Vergleichslampe und gegebenen Dicke des Glasgrünkeils die der Farbe des Musters entsprechende Stellung gefunden werden konnte. Diese Stellungen lassen sich sehr genau einhalten dank der Leichtigkeit, mit der sich kleine Farbenunterschiede feststellen lassen. Bei den Messungen wurden mit jedem Muster je 2 Beobachtungen durchgeführt, die vom Mittel in keinem Falle um mehr als 0,0004 auf den Dreilinienkoordinaten des einheitschromatischen Skalasystems überschritten wurden. — Musterbeispiele und Berechnungen sind nebst den Literaturnachweisen im Original einzusehen.

Über Schnellmethoden zur Bestimmung gebleichter und ungebleichter Fasern in Zellstoff und Papier berichten M. S. Kantrowitz und R. H. Simmons[1]). Nach ausführlicher Kritik bekannter Verfahren, wie der „Bright Stain"-Methode der Technical Association of the Pulp and Paper Industry und einer Modifikation von F. R. Filz[2]) empfehlen sie folgende Vorschrift. *Lösungen:* Eine 0,1 n-Eisenchloridlösung (I), hergestellt aus 2,7 *g* $FeCl_3.6\,H_2O$, gelöst in 100 *ccm* destilliertem Wasser; eine 0,1 n-Kaliumferricyanidlösung (II) aus 3,29 *g* $K_3Fe(CN)_6$, gelöst in 100 *ccm* destilliertem Wasser; diese Lösungen sind unverändert der Filzschen Vorschrift entnommen, während die Herstellung der Benzopurpurinlösung (III) etwas abgeändert ist. Hier werden 0,5 *g* Benzopurpurin 4 B roh in 100 *ccm* 50%igem Alkohol bis zur völligen Lösung erwärmt. — *Verfahren:* Mittels einer Seziernadel bringt man aus dem Proberöhrchen wenige Tropfen des Fasermaterials auf einen Objektträger, nimmt den Flüssigkeitsüberschuß mit einem Streifchen Löschpapier hinweg, gibt 2—3 Tropfen Lösung I und gleich darauf ebensoviele Tropfen Lösung II hinzu, rührt um, schiebt die Fasern auseinander und läßt sie mit der Färbeflüssigkeit 1 min in Berührung, nimmt abermals den Flüssigkeitsüberschuß hinweg und fügt dann 2—3 Tropfen Lösung III hinzu, worauf man wieder die Fasern auseinander schiebt. Mit dieser Lösung sollen die Fasern 2 min in Berührung sein; dann saugt man den Überschuß ab und wäscht die Fasern einmal mit destilliertem Wasser, indem man sie in Wasser verteilt und einen zweiten Objektträger als Deckglas auflegt. Die Menge der gebleichten und ungebleichten Fasern — mit Lösung I und II werden die ungebleichten Fasern grün gebeizt, die gebleichten bleiben farblos, durch die Gegenbeize III werden die gebleichten Fasern rot gefärbt, die ungebleichten gehen aus Grün in Blau über — wird nun nach der offiziellen Zählmethode bestimmt. Die ganze Bestimmung dauert nur 5 min, während man bisher 1 Stde. gebraucht hat. Man sorgt dafür, daß die Lösung III ganz klar ist; Trübungen lassen sich durch Erwärmen wegschaffen. Vergleiche der drei Methoden zeigten sehr gute Übereinstimmung. Die neue hat also den Vorteil größerer Einfachheit und Zeitersparnis und ist deshalb von der Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) angenommen worden.

[1]) Paper Trade Journ. **98**, Nr. 10, 46 (1934). — [2]) Paper Trade Journ. **91**, Nr. 16, 49 (1930).

Über Reifebestimmung und Ultrafiltration von Viscose berichten H. Fink, R. Stahn und A. Matthes[1]): Die Bestimmung der chemischen Reife, also des Veresterungsgrads der Cellulose, gelingt weder nach den bisher angewendeten Methoden der direkten Isolierung des Cellulosexanthogenats noch nach der bekannten Jodtitration in für genaue Untersuchungen befriedigender Weise. Einigermaßen genaue Resultate erhält man, wenn man das Xanthogenat in Form eines ganz dünnen, möglichst gleichmäßig dicken Films bei 0° C mit Methanol rasch auswäscht und dieselbe Zeit einhält. Die Verfasser modifizierten dabei noch eine von J. Eggert[2]) beschriebene und von E. Berl und H. Dilenius[3]) verbesserte Methode. Nach kritischer Besprechung der Methoden von Eggert, Berl und anderen suchten sie in der von L. Lilienfeld[4]) beschriebenen Körperklasse der Xanthogenfettsäuren ein Fällungsmittel; sie versuchten zuerst mit Chloressigsäuremethylester zu arbeiten, wobei sehr rasch sich absetzende, gut pulverige und absolut beständige Xanthogenatfällungen entstehen, in denen dann die Methoxylbestimmung nach A. Kirpal und T. Bühn[5]) ausgeführt wurde, wobei jedes Methoxyl einer Xanthogenatgruppe entspricht. Noch vorteilhafter ist das Arbeiten mit Diäthylchloracetamid, das leicht aus Chloracetylchlorid und Diäthylamin herstellbar ist. Die Fällung erfolgt noch rascher und man hat statt der unbequemen Methoxylbestimmung die für Serienbestimmungen geeignete Kjeldahlbestimmung anzuwenden. Der entstehende Körper hat die Zusammensetzung: $Cell.O.CS_2CON(C_2H_5)_2$ und jedes Atom N entspricht je einer in der ursprünglichen Viscose vorhandenen Cellulosedithiocarbonatgruppe. Auf den Cellulosegehalt der Viscose umgerechnet, ergibt sich daraus der Veresterungsgrad der Cellulose im Moment der Fällung, also die Reife im chemischen Sinn. — *Ausführung:* 100 *g* Viscose werden mit 300—500 *ccm* Wasser verdünnt, unter kräftigem Rühren mit 0,5 n-Essigsäure neutralisiert (Indikator Phenolphthalein) und mit 20—25 *ccm* Diäthylchloracetamid versetzt. Der ausgeflockte Niederschlag, der keine gelatinösen Klumpen enthalten darf, wird noch eine Zeitlang gerührt, dann abfiltriert, mehrmals mit Wasser aufgeschlämmt und nachgewaschen, schließlich mehrfach in Methanol, bezw. Methanol-Äther, aufgeschlämmt, mit Äther behandelt und getrocknet. *Berechnung:*

$$\gamma = \frac{16208 \cdot c}{10\,000 \cdot E - 189{,}14\,c},$$

wobei c = *ccm* 0,1 n-Salzsäure, E = Einwage und γ = Wert für die Anzahl Moleküle Schwefelkohlenstoff ist, die von 100 Einheiten $C_6H_{10}O_5$ als Dithiocarbonat esterartig gebunden werden. — *Herstellung des Diäthylchloracetamids:* Man löst 1 Mol. Chloracetylchlorid in 280 *ccm* reinem, gut getrockneten Äther, bringt diese Lösung in einen mit Rührvorrichtung, Rückflußkühler und Thermometer versehenen geschlossenen, mit Eis gekühlten Apparat, auf dessen Boden sich ein kleines, mit Quecksilber gefülltes Gefäß befindet, in das die Spitze eines

[1]) Angew. Chem. **47**, 602 (1934). — [2]) Herstellung und Verarbeitung der Viscose, S. 51 (1926). — [3]) Cellulosechemie **13**, 1 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 224 (1933). — [4]) D. R. P. 448984; durch Jahresber. d. chem. Technol. **73**, II, 45 (1928). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 369 (1919).

Tropftrichters eintaucht. Aus diesem Tropftrichter läßt man unter Rühren und Kühlen langsam 2 Mol. über Alkalihydroxyd destilliertes Diäthylamin so zulaufen, daß die Temperatur 20^0 C nicht übersteigt. Durch das Eintauchen in Quecksilber wird ein Verstopfen der Trichterrohrspitze vermieden. Nach beendeter Reaktion filtriert man vom ausgeschiedenen Diäthylaminchlorhydrat ab, wäscht letzteres gründlich mit Äther nach und destilliert von den vereinigten Filtraten, die sorgfältig vor Feuchtigkeit zu schützen sind, zuerst den Äther ab und dann den Rückstand 2—3mal im Vakuum. Man kann in einem Ansatz bequem mehrere Kilogramm der schwach gelblich gefärbten, öligen Flüssigkeit (Siedepunkt 113^0 C) herstellen, muß sich aber vor den auch besonders in ätherischer Lösung die Haut und die Schleimhäute reizenden Dämpfen des Diäthylchloracetamids hüten. Die Resultate dieser Methode sind bezüglich der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit allen anderen Methoden weit überlegen und für stark gereifte Viscosen, soweit sie nur beim Neutralisieren noch nicht ausfallen, bis zu den höchsten Sulfitierungsgraden mit gleicher Genauigkeit anwendbar. — Nach ausführlichen theoretischen Erörterungen über den Zusammenhang der γ-Werte mit den Kettenlängen oder Micellen, worüber im Original nachzulesen ist, wenden sich die Verfasser zur Ultrafiltration der Viscose als einem Mittel der Bestätigung der Reifebestimmungen; ferner erörtern sie die Bestimmung, ob und wieviel Natriumhydroxyd von der Cellulose selbst gebunden wird. Die Reifung muß sich am Schwefelgehalt des Ultrafiltrats verfolgen lassen; da der an die Cellulose gebundene Xanthogenatschwefel nicht ins Ultrafiltrat geht, so muß sich aus der Differenz des Schwefelgehalts der Viscose und ihres Ultrafiltrats der Betrag des Xanthogenatschwefels, der γ-Wert, errechnen lassen. Es verschwindet bei der Reifung also immer mehr Kolloidschwefel zugunsten der Bildung von Elektrolytschwefel. Wenn auch noch gewisse Bedenken herrschen, daß z. B. Auftreten von Donnangleichgewichten nach J. W. Mc Bain und W. L. Mc Clatchie[1]), das Zurückhalten von kolloidalem Schwefel, die Ausbildung ungleichmäßiger Konzentrationen in nächster Umgebung der Kolloidteilchen die Resultate beeinflussen könnten und tatsächlich beeinflussen, so ist die Methode doch geeignet, auf andere Weise durchgeführte Reifebestimmungen überraschend gut zu bestätigen. Zur Ausführung haben die Verfasser Ultrafilter verwendet, die nach DRP. 542063 hergestellt worden sind unter Verwendung von alkylierten Cellulosethiourethanen nach DRP. 455589. Diese erhält man durch Umsetzung der oben erwähnten Cellulosexanthogenfettsäuren mit Aminen, z. B. Anilin, und darauffolgende Alkylierung. Im Äthylprodukt kommen auf 100 Mol. Cellulose etwa 25 bis 30 alkylierte Thiourethangruppen und 100—150 direkt mit der Cellulose veresterte Äthylgruppen. Man setzt der Pyridinlösung des Thiourethans noch ein wasserlösliches, nicht flüchtiges Quellungsmittel, z. B. Glycerinchlorhydrin zu, so daß nach dem Gießen des Films und dem Verdunsten des flüchtigen Lösungsmittels ein je nach der Menge des Quellungsmittels mehr oder weniger stark gequollenes glasklares Gel zurückbleibt, das

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1315 (1933).

durch Einlegen in Wasser vom Quellungsmittel befreit wird. Für die Viscose-Ultrafiltration hat sich ein Zusatz von 250—350% Glycerinchlorhydrin am besten bewährt, wenn man völlig alkalibeständige und den Filtrationsüberdruck von 20—30 Atm. gut aushaltende Filter erzielen will. Als Filtergerät diente ein mit Kühlmantel, Einflußstutzen, Druckanschluß und Rührwerk mit stahlbandarmiertem Gummiwischer versehenes Druckfilter, nach dem Modell von Spindler und Hoyer etwas modifiziert. Auf dem unteren Kranz des Druckgefäßes lag zunächst ein Dichtungsring, auf diesem das Ultrafilter; es folgte ein Nickeldrahtnetz und eine Siebplatte, alles durch einen Flansch mit Schraubenbolzen zusammengehalten. Nur durch den stahlbandarmierten Rührwerkswischer, der fortwährend die auf der Ultrafilterfläche sich bildende Xanthogenatschicht kräftig abstreift, wird ein Zusetzen der Filterfläche mit Xanthogenat verhindert und bleibt eine Filtriergeschwindigkeit von 1,5 *ccm* Ultrafiltrat je min bei 20 atü erhalten. Die praktisch cellulosefreien Ultrafiltrate sind gelbrot und dunkeln an der Luft nach. Bei genauen Bestimmungen hat man dem Umstand Rechnung zu tragen, daß sich um die Kolloidteilchen, die auf dem Filter bleiben, eine Solvathülle bildet, die einen Teil des Gesamtlösungsmittels ausmacht, der „immobilisiert" ist und die Bestandteile der Intermicellarflüssigkeit garnicht oder in abweichender Konzentration enthält. Um dem zu begegnen, setzt man der Viscose einen leicht bestimmbaren, gegen alle Viscosebestandteile inerten Begleitstoff zu, dessen Konzentrationsänderung bei der Ultrafiltration das Verhältnis angibt, nach dem die anderen Bestandteile umzurechnen sind[1]). Die Verfasser bedienen sich zu diesem Zweck des Natriumchlorids und des Natriumsulfats und bezeichnen im folgenden die nach der „Salzmethode" erhaltenen Resultate mit einem ′; sie stellen folgende Formeln auf, wobei sie die γ-Werte durch Ultrafiltration mit γ_u, die durch Amidfällung durch γ_N, die nach der Salzmethode mit $\gamma_{u'}$ bezeichnen. Z = Cellulosegehalt der Viscose, S_v = Schwefelgehalt der Viscose, SF = Schwefelgehalt des Ultrafiltrats, A_v = Alkaligehalt der Viscose, AF = Alkaligehalt des Ultrafiltrats.

$$\gamma_u = \frac{16\,200}{Z} \cdot \frac{S_v\ (100—AF)—SF\ (100—Z—A_v)}{6414—5814\ SF—64{,}14\ AF}.$$

Ist γ_u errechnet, so läßt sich das adsorptiv gebundene Alkali v, analog dem γ-Wert, in Mol. NaOH je 100 $C_6H_{10}O_5$ nach folgender Gleichung bestimmen:

$$v = \frac{405}{Z} \times$$

$$\frac{6414\,(A_v — AF) — 4000\,(S_v — SF) \div 98{,}14\,(S_v\,AF — A_v\,.\,SF) + Z\,(6414\,AF — 40\,SF)}{6414 — 58{,}14\ SF — 64{,}14\ AF}$$

Die Verfasser zeigen eine Reihe von Ergebnissen an Schaubildern und knüpfen daran Betrachtungen über die Reifevorgänge. Sie beobachteten u. a., daß bei Reifungen in ruhendem Material häufig Streuungen, besonders im v-Wert, vorkommen, die dabei auftretenden Inhomogenitäten

[1]) D. M. Greenberg und M. M. Greenberg, Journ. gen. Physiol. **16**, 559 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3139 (1933).

zuzuschreiben sind; diese fallen natürlich weg, wenn beim Reifen ununterbrochen gerührt wird. Über die Einzelheiten der vielseitigen Untersuchungen sei auf das Original verwiesen.

Über die Permanganatzahl von Zellstoff berichtet R. H. Wiles[1]). Die Bestimmung der relativen Härte oder Bleichbarkeit von Pülpe aller Art (Sulfit-, Natron-, Sulfat- oder mechanische Pülpe) und in jedem Zustand des Arbeitsvorganges mittels Kaliumpermanganats geschieht mit folgendem Apparat: In einem Becher, am besten einem Porzellanbecher, bewegt sich ein mechanisch angetriebener Rührer aus Glas oder unangreifbarem Material mit etwa 500 Umdrehungen je min; ratsam ist ein Rührer mit veränderlicher regelbarer Umdrehungszahl. An Reagenzien braucht man eine genau 0,1 n-Permanganatlösung oder eine solche von genau bekanntem Wirkungswert; ebenso 0,1 n-Thiosulfatlösung, 4 n-Schwefelsäure und Stärkelösung als Indikator. Die Permanganatzahl wird definiert als die Anzahl *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, die von 1 *g* ofentrockener Pülpe unter gewissen, bestimmten und sorgfältig kontrollierten Umständen verbraucht wird.

Die Herstellung des Probemusters hat sorgfältig zu geschehen. Die genaueste Methode der Probenahme ist unstreitig die, von der nassen Pülpe ein gemessenes oder gewogenes Muster nach sorgfältigem Absaugen und Auswaschen auf einem Büchnertrichter zu sammeln, im Trockenschrank zu trocknen, so den Zellstoffgehalt der Pülpe zu ermitteln und nun 1 *g* des Trockenzellstoffs abzuwägen. — *Verfahren:* Eine 0,0333 n-$KMnO_4$-Lösung hat sich zur raschen und vollständigen Oxydation von Holzinkrusten auf Pülpefasern bewährt; sie greift auch mit mäßigen Überschüssen Cellulose nicht wahrnehmbar an; demgemäß verwendet man eine 0,0333 n-$KMnO_4$-Lösung, die man aus 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung durch Zusatz einer bestimmten Menge Schwefelsäure herstellt. Für Pülpe von mittlerer Bleichfähigkeit verwendet man 25 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung für die Bestimmung und bringt das Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit, um eine 0,0333 n-$KMnO_4$-Lösung zu bekommen, auf 750 *ccm*, indem man 25 *ccm* 4 n-Schwefelsäure und 700 *ccm* Wasser zugibt. Für Pülpe von ziemlich hoher Bleichfähigkeit braucht man 40 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung und hat auf 1200 *ccm* zu verdünnen, indem man 40 *ccm* 4 n-Schwefelsäure und 1120 *ccm* destilliertes Wasser zu den 40 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung zusetzt, und rechnet für sehr hohe oder sehr niedrige Bleichfähigkeit entsprechend, jedesmal gleiche Volumina der 4 n-Schwefelsäure und der 0,1 n-Permanganatlösung anwendend, um eine Konzentration von 0,0333 n-$KMnO_4$-Lösung und von 0,133 n-Schwefelsäure zu erhalten. Hat man sich entschieden, welche Permanganatmengen gebraucht werden, so mißt man die erforderliche Menge genau in ein kleines Becherglas ab und ebenso die Schwefelsäure in ein zweites Becherglas. In ein drittes, größeres Becherglas mißt man das erforderliche Wasser ab, vermindert um die Menge, die man zum Zerteilen der Pülpe gebraucht hat. Das Wasser soll so temperiert sein, daß das schließlich erhaltene

[1]) Paper Trade Journ. **98**, Nr. 11, 34 (1934).

Gemisch aller Teile auf 25° C kommt. Man spült nun die ebenfalls in einem kleinen Becherglas sorgfältig zerteilte Pülpe in das Reaktionsbecherglas, hält aber für das Ausspülen der anderen Gläser noch etwas Wasser zurück, gibt dann die abgemessene Menge Schwefelsäure zur Pülpe, setzt den Reaktionsbecher unter den Rührer, läßt letzteren anlaufen, gibt rasch die abgemessene Permanganatlösung hinzu, spült den Becher mit dem noch übrigen Wasser nach und gibt das Ganze zur Mischung. Die Reaktion tritt sofort nach dem Zusatz des Permanganats ein, sie soll genau bei 25° C beginnen. Der Rührer soll 500 Umdrehungen je min machen und das Rühren soll genau 5 min dauern, vom Zusatz des Permanganats an gerechnet. Ist diese Zeit vorüber, dann gibt man 5 *ccm* n-KJ-Lösung zu, worauf sofort die Reaktion aufhört. Nun kann auch der Rührer abgestellt werden. Das zur Zeit des Abstellens mit der Pülpe nicht in Reaktion getretene Permanganat wirkt sofort auf das Jodkalium, macht Jod frei, das nun mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, unter Zusatz einiger Tropfen Stärke als Indikator gegen Ende der Titration, titriert wird. Die Titration ist, ohne daß vorher filtriert wird, im Reaktionsbecherglas auszuführen, also in Gegenwart der Pülpe. — Durch Subtraktion der *ccm*-Zahl für 0,1 n-Thiosulfat-Lösung von der Zahl der angewendeten *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung erhält man die für die Pülpe verbrauchten *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung, die „Permanganatzahl", die auf 0,1 *ccm* genau anzugeben ist. Man soll Doppelbestimmungen ausführen, die auf 0,5 *ccm* übereinstimmen sollten. — Die Arbeit enthält noch Vergleichstabellen der Resultate der Methode mit den Chlorzahlen, Abänderungen für Betriebskontrolle, Korrektionsfaktoren für Temperaturabweichungen und Vorschriften für die Herstellung der Lösungen.

Über die Anwendungsmöglichkeit des modifizierten Einstufenverfahrens als allgemeine Bestimmungsmethode der Cellulose berichten Y. C. Tang und H. L. Wang[1]). Die Verfasser kritisieren die bisherigen Verfahren, die im besten Fall, in dem von Erich Schmidt und Mitarbeitern[2]), zwar der Baumwollcellulose ihren nativen, unangegriffenen Charakter lassen, aber z. B. bei Weizenstroh 21 Tage dauern, wogegen es den Verfassern gelungen ist, durch Änderung der Mengenverhältnisse die Aufschlußzeit wesentlich herabzusetzen; sie geben folgende Vorschrift: Man unterwirft das Untersuchungsobjekt, z. B. Weizenstroh, in einer gut verschließbaren Glasstöpselflasche 24 Stdn. lang unter ununterbrochenem Schütteln der Wechselwirkung 1,5%iger Chlordioxydlösung und 1–1,5%iger Pyridinlösung und extrahiert daraufhin mit 7%iger Natronlauge unter Zusatz von 3%iger Natriumchloridlösung 16 Stdn. lang; dadurch erhält man ein völlig weißes, vollkommen lignin- und pentosanfreies Produkt mit der dem Einstufenverfahren genau entsprechenden Ausbeute. Ein Versuch, statt 7%iger Natronlauge

[1]) Naturwissenschaften **23**, 577 (1935). — [2]) Erich Schmidt und E. Graumann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 1860 (1921). Erich Schmidt, R. Schnegg, W. Jandebeur, Margarete Hecker und W. Simson, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 542 (1935). Erich Schmidt, Y. C. Tang und W. Jandebeur, Cellulosechemie **12**, 201 (1931).

nur 5%ige zu verwenden, lieferte kein Präparat ohne Furfurol bildende Substanz. Das angegebene Verfahren ist hinsichtlich seiner einfachen Arbeitsweise und verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer als allgemeine Bestimmungsmethode der Cellulose sehr geeignet.

Über den getrennten Nachweis von Tierleim und Casein im Papier berichten B. Schulze und E. Rieger[1]). Sie erörtern die Schwierigkeiten, die für den getrennten Nachweis bestehen (geringe Konzentration in den Auszügen, Verdecktwerden der farbigen Reaktionen durch mitextrahierte Stoffe, die Färbungen und Trübungen verursachen), und schlagen vor, die Trennung der beiden Leimarten gleich beim Ausziehen vorzunehmen, wozu folgendes Verfahren angegeben wird: Man zieht 5 *g* des zu prüfenden zerkleinerten Papiers mit etwa 40 *ccm* einer 0,5%igen Essigsäure 24 Stdn. lang kalt aus. Hierbei geht nur Tierleim in Lösung; bei manchen gestrichenen, stark alkalisch reagierenden Papieren muß mit stärkerer, etwa 1%iger Essigsäure ausgezogen werden, damit der Auszug sauer reagiert. Nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen wird erneut 24 Stdn. lang mit kalter 1%iger Boraxlösung ausgezogen, wobei Casein in Lösung geht. Durch diese milde Behandlung wird erreicht, daß möglichst wenige störende Bestandteile mit ausgezogen werden; etwa anwesende Stärke ist in bekannter Weise mit Jodjodkaliumlösung unter Chlorammoniumzusatz auszufällen. Sodann prüft man nach Eugen Schmidt[2]) mit einer Lösung von Ammoniummolybdat [eine Lösung von 5 *g* Ammoniummolybdat in 100 *ccm* kaltem Wasser wird in 35 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) gegossen]. Diese Lösung gibt sowohl mit Leim als mit Casein einen Niederschlag. Salpetersäure allein gibt nur mit Casein eine Fällung. Hat man beim Ausfällen mit Salpetersäure nur eine schwache Caseintrübung erhalten, so führt Erhitzen zu deutlicher Flockung. Man kann also durch Anwendung beider Reagenzien auf den sauren wie auf den alkalischen Auszug in den meisten Fällen zu einem Ergebnis kommen. Sind die ausgezogenen Mengen sehr gering, so kann warme Extraktion nicht umgangen werden, aber hier tritt die Schwierigkeit ein, daß färbende und trübende Stoffe mit ausgezogen werden. Spezifische Reaktionen auf Tierleim sind zur Zeit nicht bekannt; die Caseinreaktion von A. Adamkiewicz[3]) auf Tryptophan (Violettfärbung mit Eisessig und konz. Schwefelsäure) ist in 0,2%iger Lösung noch deutlich, in 0,1%iger Lösung kaum noch zu sehen und wird durch gefärbte Lösungen leicht verdeckt.

Zwei neue interessante Papierprüfungsmethoden beschreibt P. Guillot[4]). p-Nitranilin-Chlorwasserstoff wird bei niederer Temperatur diazotiert und das Produkt durch Natronlauge in Nitrophenylnitrosamin(I) übergeführt. Man kocht die zu prüfende Cellulose (II) mit ganz schwacher Lauge, wäscht aus und fügt (I) hinzu. Je nach Ligningehalt von (II) färbt sich letztere Lösung weiß, hellgelb, schwefelgelb, goldgelb, orange,

[1]) Papierfabrikant **32**, II, 245 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **34**, 839 (1910); vergl. diese Ztschrft. **67**, 76 (1925/26). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **14**, 196 (1875); **15**, 467 (1876). — [4]) Ind. Carta **2**, 179 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1992 (1935).

rosa, rot. — Zum Nachweis von Harzseifen fällt man 10 *ccm* der Seifenlösung nach Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser mit 25 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, filtriert den Niederschlag durch ein dichtes Filter ab, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers und titriert das Filtrat gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge. Differenz gegen 25.0,0307 = Harz.

Über Leimungsprüfung und Leimungstheorie bringen R. M. Cobb und D. V. Lowe[1]) eine Abhandlung, in der einleitend über die Gesichtspunkte gesprochen wird, von denen aus die beiden Fragen zu betrachten sind. Dann wird zu den verschiedenen Prüfungsmethoden übergegangen. a) Methode nach F. T. Carson[2]), abgeändert vom TAPPI-Papierprüfungskomitee und unter T 433 m in den Tentative Standards der TAPPI-Standards 1933 registriert, ist bewährt. Es fehlt aber noch eine Methode für schwere Lagermaterialien, für Muster, die in den Maßen wechseln, und für so stark geleimtes Material, bei denen der Zeitverbrauch als Maß ungenaue Resultate liefert oder nicht anwendbar ist. b) Prüfung der Oberflächenleimung: Für die Leimungsbetriebskontrolle dient eine von den Verfassern entwickelte, von der Zeit unabhängige Methode für Bekleidungsstoffe, die eine Lösung von 2% löslichem Öl verwendet, wie es R. M. Cobb[3]) kurz beschreibt. Zur raschen Kontrolle hat sich die Methode in manchen Betrieben jahrelang bewährt, sie kann aber nicht als Standardmethode gelten. c) Neues Verfahren zur Bestimmung des Widerstandes von Papier gegen Flüssigkeiten, das den bislang üblichen Prüfverfahren weit überlegen ist. Das Muster wird für eine bestimmte Zeit benetzt und die aufgenommene Flüssigkeit gewogen, woraus dann die entsprechende Eindringungstiefe berechnet werden kann. Man benötigt für das neue Verfahren: a) Messingringe (7,5 *cm* hoch, 10 *cm* innerer Durchmesser, 0,6 *cm* Wandstärke; man kann auch kleinere, bis zu 2 *cm* innerem Durchmesser benutzen); b) flache Platten 15 × 15 × 0,5 *cm*; c) Filze 14 × 14 *cm*; d) Klammern, um die Ringe zu halten; Bolzen, 10 *cm* lang; Querbalken 17 × 2,5 *cm*, an einem Ende eingekerbt; Flügelschrauben; e) Analysenwaage; f) Stoppuhr; g) weiche Tücher, Löschblätter, Schwämme; h) 100 *ccm*-Meßcylinder, graduiert. *Reagenzien:* a) Leitungswasser; b) 2%ige Lösung von sulfoniertem Rizinusöl; wird bereitet durch Verdünnen von 20 *g* „Nopko" (National Oil Products Comp.) Castor L. mit destilliertem Wasser zu 1000 *g* Lösung; c) Kleiderstoffarben — 40% Gehalt; d) Yarmour Terpentinöl (Hercules Powder Comp.); e) Watermans blauschwarze Schreibtinte. *Probemuster:* Fleckenfreie Muster werden quadratisch, je Seite 12 *cm*, oder, wenn nur schmale Stücke zur Verfügung stehen, schmaler geschnitten. Die konditionierten Papierproben (65% Feuchtigkeit) werden auf mindestens 0,01 *g* genau abgewogen. Auf eine Metallplatte wird ein trockner Filz, darauf das Papier mit der Prüfseite nach oben, sodann der Ring aufgelegt; dieser wird mittels

[1]) Paper Trade Journ. **98**, Nr. 12, 43 (1934). — [2]) Technological papers Bureau of Standards Nr. 326 (1926). — [3]) Techn. Assoc. Papers **13**, 41 (1930).

der Querbalken, Bolzen und Flügelschrauben festgeklemmt; man gießt nun 100 *ccm* Prüflösung hinein, gießt 10 Sekunden vor Ablauf der Prüfzeit die Flüssigkeit aus, löst die Klammern, nimmt den Ring rasch ab, wenn die festgelegte Zeit abgelaufen ist, saugt den Flüssigkeitsüberschuß durch Aufdrücken eines Tuches auf, ohne zu reiben oder zu strecken, so daß nur eine matte Oberfläche zu sehen ist, und wägt dann das Muster auf mindestens 0,01 *g* genau ab, worauf man noch den Durchmesser der geprüften Oberfläche auf 0,1 *cm* genau auszumessen hat. Die Differenz der Gewichte vor und nach der Prüfung ergibt die Flüssigkeitsaufnahme für die geprüfte Fläche. Die einfachste Bezeichnung zum Ausdruck des Ergebnisses der Aufnahme ist in *g* je *qcm* oder *ccm* je *qcm*. Zum Studium der Durchdringung muß man sowohl die Lücken in der Probe als den Grad der durch die Flüssigkeit hervorgebrachten Quellung in Rechnung stellen. Die Lücken bestimmt man, indem man das Muster mit einer nicht quellenden Flüssigkeit sättigt und die Gewichtszunahme bestimmt, den Quellungsgrad oder die Quellung in Prozenten, indem man das Muster sich mit quellender Flüssigkeit sättigen läßt und die Zunahme an Länge und Dicke oder die Gewichtszunahme eines gequollenen Musters bestimmt. Beispiel: Wenn V_1 das ursprüngliche Volumen des Musters, V_2 das Endvolumen des Musters, T_2 die Enddicke des Musters, A_2 die Endoberfläche oben am Muster, S den festen Anteil des Musters, V_{H_2O} das Wasservolumen in V_2, F den Durchdringungsfaktor darstellt, dann ist

$$V_{H_2O} = V_2 . V_1 S,\ T_2 = \frac{V_2}{A_2} \text{ und } F = \frac{T_2}{V_{H_2O}}.$$

Angenommen ein Muster Buchsbaumholz quelle 45,6% im Volumen auf und dehne sich um 4% in der Richtung gegen die Faser und habe 65% feste Substanz, dann ist

$$V_{H_2O} = V_2 - V_1 S = 1{,}456 - 1 \times 0{,}65 = 0{,}806;$$

$$T_2 = \frac{V_2}{A_2} = \frac{1{,}456}{1{,}04} = 1.4;\ F = \frac{T_2}{V_{H_2O}} = \frac{1{,}40}{0{,}806} = 1{,}737.$$

Jeder *ccm* Flüssigkeit, der auf 1 *qcm* aufgenommen ist, wird daher 1.737 *cm* in die Probe eindringen; 1,737 ist also der Eindringungsfaktor.

Beinflussungsfaktoren: Temperaturdifferenzen von 5° C haben keinen großen Einfluß bei 20–25° C, doch soll man die Prüfung innerhalb dieser Grenzen halten. Änderungen in der Höhe zwischen 0,25 und 6 *cm* sind (nach W. H. Herschel) ohne Wirkung. Es werden im Original ausführliche theoretische und mit Schaubildern erläuterte Studien über diese Durchdringungsverhältnisse und Capillargesetzmäßigkeiten mitgeteilt und die Vorteile der Methode in der Bestimmtheit des Endpunktes, der Wiederholbarkeit der Resultate und der Ausführung der Prüfung in vernünftiger und bestimmter Zeit gefunden. Die Übereinstimmung zweier Prüfungen von Mustern von 78,5 *qcm* betrug 0,01 *g* für die Aufnahme von 0,04 –0,5 *g*; die Methode läßt sich bezüglich der benutzten Flüssigkeiten, Temperaturen und Musterdicken in weiten Grenzen abändern; die Wirkung unauffindbarer Fehler im Papier wird vermindert, da die Menge der durch diese Fehler durchdringenden Flüssigkeit durch die Fläche des ganzen dividiert,

also unerheblich wird. Nachteile sind die immerhin erforderliche Aufmerksamkeit, Sorgfalt und eine gewisse Handfertigkeit; auf allzu leicht absorbierende Proben, die in weniger als 15 Sek. durchsaugen, ist die Methode nicht gut anwendbar. – Aus den so gewonnenen Ergebnissen leiten die Verfasser Leimungstheorien ab, deren Begründungen im Original einzusehen sind und die zu folgenden Schlüssen führen: 1. Die beschriebenen Leimungsprüfungen lassen Studien über Flüssigkeitseindringung zu, wie sie mit keinem anderen Mittel zu erhalten sind. 2. Innere Leimung ist nur wirksam gegen Flüssigkeiten von niedrigen Netzeigenschaften. Die Leimungsoberfläche scheint von der inneren Leimung verschieden zu sein, nicht nur wegen des Unterschiedes des schützenden Häutchens an der Oberfläche und des Blattgefüges, sondern auch wegen des Unterschiedes zwischen Oberflächenbenetzung und Eintauchungsbenetzung.

Die Technik der mikroskopischen Analyse von wollhaltigen Papieren wird von L. Vidal und P. Goldsmid[1]) besprochen. Solche Papiere sind meist aus farbigen Lumpen hergestellt, die im mikroskopischen Bilde die Erkennung der künstlich angefärbten Faser unmöglich machen. Die daher nötige Bleiche wurde mit Hypochloriten versucht, von denen das Calciumhypochlorit zu wenig wirksam ist, während die Alkalihypochlorite wegen ihrer alkalischen Reaktion die Wolle schädigen und selbst lösen. Zur Gesamtanalyse zerfasert man das Papier, befreit es, wenn nötig, mit 1%iger Sodalösung von Leim, prüft mit Chlorzink-Jod auf Holzfaser und stellt mit dem Reagens nach Lofton-Meritt (Fuchsin + Malachitgrün) Art und ungefähre Menge der Pflanzenfaser fest. In einer besonderen Probe bestimmt man die Wolle; man bleicht 1 Stde. lang bei Zimmertemperatur mit einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten 0,1 n-Permanganatlösung und entfärbt mit Natriumsulfit, färbt alsdann mit Chlorzink-Jod oder mit dem Reagens nach Lofton-Meritt. Die Jodlösung färbt die Wolle gelb, während die Cellulosefasern blauviolett, die Baumwollfasern granatrot werden. Stroh und Holzschliff sind gelb, aber durch die Faserform zu erkennen. Mit Hypochlorit vorgebleichte Faser gibt bei der Prüfung mit Chlorzink-Jod bessere Resultate als mit Permanganat gebleichte; das Reagens nach Lofton-Meritt gibt immer, besonders bei Permanganat, gute Resultate: Wolle wird lebhaft violett, Baumwolle und Zellstoff bleiben weiß, Schliff und Stroh werden grün, die gleichfalls violette Jute ist an ihrer Faserform zu erkennen. Wichtig ist es, die Fasern durch Zerschneiden zu verkürzen. Zur quantitativen Auswertung der mikroskopischen Bilder stellt man Gegenmuster aus abgewogenen Fasermengen her. Die Methode ist auf etwa 5% genau.

Zur Bestimmung des Holzschliffgehaltes im Papier mittels der Chlorzahl von Roe extrahiert H. Ahlquist[2]) das Papier erst mit Alkohol-Äther und bestimmt den Aschengehalt. Beträgt die Chlorzahl

[1]) Monit. Papeterie franç. **72**, 355 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3327 (1935). [2]) Svensk Pappers Tidn. **37**, 306 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1230 (1934).

für aschefrei gedachtes Papier K, so berechnet sich sein Holzschliffgehalt nach der Gleichung: $x = (K - 5{,}0) \cdot \frac{100}{34{,}4} - 5{,}0\%$. Die Zahl 34,4 ist die Chlorzahl des Holzschliffs, zu deren Bestimmung 0.55 *g* lufttrockene Substanz einer einstündigen Behandlung unterworfen werden und von der unter Berücksichtigung der Zellstoffkomponente des Papiers der Wert 5,0 abgezogen wird.

Untersuchungen über Säuregrad und Kupferzahl bei Papier mit besonderer Berücksichtigung von schwedischem Archivpapier beschreibt S. Köhler[1]). Nachdem schon 1923—1924 Untersuchungen über die Haltbarkeit von Feinpapieren bei langer Aufbewahrungszeit, besonders für das schwedische Staatsnormalpapier ausgeführt worden waren, wobei die Wichtigkeit von Säuregrad und Kupferzahl erkannt wurde, hat man neuerdings die Bestimmung des Säuregrades in Papier durch Bestimmung derWasserstoff-Ionen-Konzentration im Vergleich zur Säuretitration und eine Bestimmung der Kupferzahl nach der Methode Schwalbe-Braidy aufgenommen und dabei, in großen Linien, folgende Resultate erhalten: *I. Bestimmung des Säuregrades im Papier:* a) Bezüglich sowohl harzgeleimter als auch Büttenpapiere, bei denen der Säuregrad teilweise von der Büttenappretur mit Leim, teils auch von der Harzleimung abhängt, ist keine direkte Beziehung zwischen Säurewert und p_H-Wert festzustellen, aber die Beziehung zwischen Säurezahl und p_H-Wert hängt von der Beziehung zwischen der äußeren Acidität, wie sie durch den Gehalt an Aluminiumsulfat im Leim, und der inneren Acidität ab, wie sie besonders durch sauer reagierendes Aluminiumsulfat verursacht wird, das man dem Papier bei der Harzleimung zugesetzt hat. Ein Wechsel im p_H-Wert von 0.1 entspricht einem Wechsel der Säurezahl von 3.7 im Mittel. (Die Arbeit enthält darauf bezügliche Tabellen und Schaubilder.) — b) Setzt man Papier dem Licht aus, so wächst die Säurezahl ziemlich rasch, während sich der p_H-Wert einer Grenze zu nähern scheint. Die Säurezahl wächst auch, während man das Papier im Dunkeln aufbewahrt, aber viel langsamer als bei Belichtung; die Säurezahl scheint schneller in Sulfitpapieren zu wachsen als in Lumpenpapieren unter sonst gleichen oder ähnlichen Umständen, was hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Dauerhaftigkeit der Sulfitpülpe niedriger ist als die der Lumpenpülpe. — c) Die Bestimmung der Säurezahl mittels dreier Auszüge ist bedeutend zeitraubender als die Herstellung eines Extraktes und die Bestimmung von dessen p_H-Wert. Die Ausführung dieser Bestimmung hat gezeigt, daß die so erhaltene Zahl sehr wohl geeignet ist, das betreffende Papier in eine bestimmte Klasse einzureihen. *Ausführung:* 240 *ccm* Wasser werden bei Zimmertemperatur abgemessen, in kochendem Wasser auf etwa 95° erhitzt und dann zum Extrahieren von 5 *g* gemahlenem Papier in üblicher Weise benutzt; darauf wird filtriert. 200 *ccm* des abgekühlten Filtrats werden mit 0,01 n-Natronlauge titriert und die gefundenen

[1]) Svensk Pappers-Tidn. **35**, 410, 444 (1932).

ccm Lauge auf 240 *ccm* umgerechnet. Man erhält eine Säurezahl, die etwa $^3/_4$ von der durch 3fache Extraktion erhaltenen beträgt, bei harz- und büttengeleimtem Papier etwas mehr, bei nur harzgeleimtem Papier etwas weniger. — *II. Bestimmung der Kupferzahl:* a) Vereinfachte Methode im Zusammenhang mit der Methode Schwalbe-Braidy durch Titration der Menge des reduzierten Kupferoxyduls: Man bringt 2,5 *g* des gemahlenen Papiermusters in einen etwa 115 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen; eine genügende Menge Soda, Natriumbicarbonat und Kupfersulfatlösung hält man bereit. Man erhitzt nun 100 *ccm* der Kupferlösung in einem Literkolben mit flachem Boden zum Sieden, gießt sie in den das Muster enthaltenden Erlenmeyerkolben, erhitzt 3 Stdn. das Gemisch auf 98° C, kühlt in fließendem Wasser ab, bringt das Gemisch wieder in den vorher benutzten Literkolben mit flachem Boden zurück und mischt mit der Soda, dem Natriumbicarbonat und dem im Literkolben zurückgebliebenen Rest der Kupferlösung, wäscht den Erlenmeyerkolben mit Wasser sorgfältig in den Literkolben aus, setzt 5—6 *ccm* Rhodankaliumlösung (10 *g* KCNS auf 100 *ccm*) und 25 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung zu und schüttelt das Gemisch gründlich. Der Kolben ist mit einem Kork versehen, der einen Scheidetrichter von etwa 75 *ccm* Fassungsraum und ein kurzes, rechtwinklig gebogenes offenes Rohr trägt. Durch den Scheidetrichter gibt man in kleinen Portionen unter stetem Umschütteln vorsichtig 55 *ccm* 6 n-Salzsäure hinzu, wobei die Mischung heftig schäumt. Hat man, ohne Verlust zu erleiden, die Säure eingebracht, so nimmt man Kork und Scheidetrichter ab, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit 0,05 n-Jodlösung bis zur Blaufärbung. Man führt daneben einen blinden Versuch mit den Reagenzien ohne Papier durch und berechnet die Kupferzahl nach der Gleichung $K = \frac{(a - b) \cdot 0{,}03177}{25}$, wobei K die Kupferzahl, a den Verbrauch an *ccm* 0,05 n-Jodlösung für das Muster, b die Verbrauchszahl *ccm* 0,01-Jodlösung für den blinden Versuch bedeutet. b) Bei vergleichenden Bestimmungen der Kupferzahl nach der Originalmethode Schwalbe-Braidy durch Titration mit Manganat und der Jodtitration wurden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. c) Man erhielt eine Bestätigung der Tatsache, daß die Kupferzahl von Papier sich langsam ändert, besonders beim Belichten, auch mit zerstreutem Licht, weshalb Muster zu vergleichenden Bestimmungen vor Licht geschützt gehalten werden sollten.

Eine Betriebsmethode zur genauen Bestimmung von gebundenem Schwefeldioxyd gibt C. V. Palmrose[1]) an: Wenn Ligninabkömmlinge in einer auf Sulfite und schweflige Säure zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden sind, dann versagen die bisher üblichen Methoden. Die hier vorgeschlagene neue Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von 0,01%. Der Verfasser zeigt in einer mittels einer Glaselektrode erhaltenen Schaulinie den Grund für die Verlangsamung des

[1]) Paper Trade Journ. 100, Nr. 3, 38 (1935).

Auftretens der Färbung bei der Titration der schwachen schwefligen Säure. Für die unoxydierte Lösung zeigt sie im ersten Drittel raschen Anstieg, dann für ein zweites Drittel einen fast horizontalen Verlauf und erst im letzten Drittel den zweiten starken Anstieg; für die oxydierte Lösung nur im letzten Drittel den starken Anstieg bis fast bis zum p_H-Wert der ersten Lösung. W. S. Hendrixson[1]) hat gezeigt, daß die Oxydation des Sulfits mit Jodat quantitativ verläuft; ein Überschuß Jodat macht Jod frei:

$$KJO_3 + 3\,H_2SO_3 = KJ + 3\,H_2SO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2 \quad . \quad . \quad (II)$$

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Nach Hendrixson ist I eine Zeitreaktion, während III fast augenblicklich eintritt. Gibt man eine Jodatlösung zu einer Probe einer Sulfitlösung, so fällt die Langsamkeit der Reaktion sofort auf, und wenn der Überschuß nur gering war, dann überschreitet man leicht den Endpunkt beim Titrieren; ein geringer Zusatz von Kaliumjodid überwindet diese Schwierigkeit gemäß Reaktion II. Die Säuremenge bleibt dabei unverändert; schweflige Säure und Jodwasserstoffsäure, die sich bilden kann, sind der freien Säure äquivalent. R. N. Miller und W. H. Swanson[2]) haben gezeigt, daß in der alkalischen Titration von Flüssigkeiten, die Ligninabkömmlinge enthalten, ein Teil des umkehrbaren Schwefeldioxyds neutralisiert wird. Eine Korrektion kann durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Titration des umkehrbaren Schwefeldioxyds mit Kaliumjodat geschehen. Der so erhaltene Wert ist noch nicht das Ganze vom Umkehrbaren, aber allein dieser Teil verlangsamt schon die alkalische Titration.

Die Resultate werden in *g* in 100 *ccm* der Flüssigkeit ausgedrückt. Man gibt in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben 75 *ccm* destilliertes Wasser (oder wenigstens weiches Wasser), setzt 2—4 Tropfen Methylrotindikator und 2 *ccm* Jodkaliumstärkelösung hinzu — die Lösung sei orange oder gelb gefärbt; rot zeigt Säure im Wasser oder in der Jodkaliumstärke an. Nun pipettiert man 2 *ccm* des zu untersuchenden Musters dazu und titriert mit 0,2 n-Jodkaliumlösung, ohne jedoch stark zu schütteln, bis die Blaufärbung zu erscheinen beginnt. Der Gesamt-Prozentgehalt ist dann das 0,2fache der verbrauchten *ccm* 0,2 n-Jodkaliumlösung. Enthält das Muster keine Ligninabkömmlinge, so gibt man 1 Tropfen 0,2 n-Thiosulfatlösung zu, um das Blau der Jodstärke wegzunehmen; sind sie vorhanden, so fährt man ohne zu entfärben mit der alkalischen Titration fort und titriert den Kolbeninhalt mit 0,2 n-Natronlauge, bis der letzte Tropfen die Lösung gelb oder orange färbt. Der scheinbare Prozentgehalt an freier schwefliger Säure ist dann das 0,2fache der verbrauchten *ccm* 0,2 n-Natronlauge. Enthält das Muster Ligninderivate, so gibt man 2 *ccm* von annähernd n-Schwefelsäure zu und titriert wieder mit 0,2 n-Jodkaliumlösung. Dieser Teil der Titration,

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc **47**, 1319 (1925). — [2]) Chemistry of the sulfite Process, S. 14 (1928).

der auf Rechnung des umkehrbaren Schwefeldioxyds kommt, ist, für praktische Zwecke, das 0,1fache der Anzahl *ccm* 0,2 n-Jodkaliumlösung; zieht man diese Menge vom scheinbaren Prozentgehalt an freiem Schwefeldioxyd ab, so erhält man den genauen Wert, und das gebundene Schwefeldioxyd ergibt sich aus der Differenz. Es folgen noch Vorschriften zur Herstellung und Einstellung der gebrauchten Lösungen. Die Vorzüge der Methode sind in dem billigeren Preis der Reagenzien und der Umgehung des Erwärmens der Probe zu sehen.

Eine Methode zur Prüfung des Verbrauchs an alkalischer Hypochloritlösung für Sulfitzellstoff geben H. John und F. W. Poppe[1]) für Papiermühlen, Laboratoriums- und Forschungszwecke. John fand schon 1926, daß die Reaktionen von denen gewöhnlicher Bleichlösungen abweichen, wenn man ungebleichte Sulfitfasern gleichförmig in einer verdünnten Hypochloritlösung verteilt, die mit Kalkhydrat gesättigt ist. a) Der Verbrauch von Hypochlorit ist proportional dem Ligningehalt des Holzstoffbreies. b) Die strohgelbfarbenen Reaktionsprodukte sind weitgehend unlöslich und haltbar im alkalischen Medium; sie bleiben an den Fasern hängen und schützen die Cellulose gegen weiteren Angriff. Die Wirkung der alkalischen Hypochloritlösung auf die Cellulose ist also sehr mild und infolgedessen werden keine Abbauprodukte gebildet. c) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Beginn der Behandlung groß; ist Erschöpfung des Lignins und anderer Inkruste nahe, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Unmerklichkeit, sogar wenn große Mengen von Hypochlorit vorhanden sind; deshalb können die Bleichbestimmungen auch in Gegenwart großer Hypochloritüberschüsse ausgeführt werden, und man muß nicht den Bedarf des Holzbreies abschätzen, ehe man die Bestimmung beginnen kann. Ein zweites und wichtigeres Ergebnis ist, daß man die Bestimmung an einer Zeittabelle ablesen kann und so die Notwendigkeit der Schätzung des Endpunktes durch Farbvergleichung ausschaltet. Die Methode kann von Arbeitern im Werk ausgeführt werden. Die Resultate zeigen bemerkenswert gute Übereinstimmung. — *Apparate.* a) Ein Wasserbad für konstante Temperaturen (etwa 34,5 *cm* lang, 26,6 *cm* breit und 15,3 *cm* tief; es muß eine Temperatur von 34—36° C halten können); es wird mit einem falschen Boden aus schwerem Draht versehen, der die einzusetzenden Musterbechergläser in der entsprechenden Tiefe schützt und eingetaucht hält; b) ein Säureballon, 40—50 *l* fassend, um gesättigtes Kalkwasser herzustellen und aufzubewahren, so eingerichtet, daß klares, gesättigtes Kalkwasser jederzeit abgezogen werden kann; c) ein Büchnertrichter von 10 *cm* Durchmesser mit Filtrierpapiereinlage; d) 2 Lösungsflaschen von 500 *ccm* und 2000 *ccm* Inhalt; e) eine Handwaage, auf 0,1 *g* genau; f) Vorrichtung, um nasse Pülpe auszupressen, wenn keine Handpresse vorhanden ist; g) Breimühle oder tragbare Mischvorrichtung, Butterfaß oder „Forest Products dry disc. type disintegrator" h) Balkenwaage, auf 0,01 *g* genau; i) Trockenschrank, der auf 105° C

[1]) Paper Trade Journ. 99, Nr. 9, 36 (1934).

eingestellt wird. — *Reagenzien:* 0,141 n-arsenige Säure zur Bestimmung von wirksamem Chlor. Gesättigtes Kalkwasser zum Verdünnen starker Bleichflüssigkeiten. Man gibt 1—2 *kg* frischen Löschkalk in den großen Säureballon, füllt mit Wasser, rührt um und läßt den überschüssigen Kalk absitzen, ersetzt das verbrauchte Quantum durch Wasser, rührt wieder um und läßt vor dem Gebrauch absitzen. — Alkalische Bleichlösung: Man bereitet zuerst ein konz. Bleichlösung und verdünnt einen Teil davon mit gesättigtem Kalkwasser auf 4,9—5,1 *g* wirksames Chlor im Liter, bewahrt sie im Dunkeln auf und stellt sie von Zeit zu Zeit — wenn nötig — wieder richtig ein. Die Stammlösung hat auf dem Boden eine Schicht Kalkhydrat und einen eingesetzten Heber, der die Entnahme klarer Lösung ermöglicht. Man hält ferner einen genügenden Vorrat von 0,2 n-Schwefelsäure zum Auswaschen des gebleichten Holzbreis bereit und verdünnt vor dem Gebrauch 100 *ccm* mit Wasser auf 250 *ccm*. — *Prüfungsmuster:* Liegt die Pülpe in nasser, dünner Breiform vor, so bringt man 50—60 *g* (lufttrocken gerechnet) in ein Gallonfaß (= 4,54 *l*), verdünnt mit Wasser und rührt 3 min lang um; trockne Pülpe weicht man in lauwarmem Wasser 15 min lang ein, wringt sie 3mal unter Druck durch eine Tuchwringmaschine und taucht das Material vor jedem Durchgang in Wasser, worauf man es in das Faß zurückbringt.

Normalpülpefüllung: Wird sehr hohe Genauigkeit gefordert, so ist eine Feuchtigkeitsbestimmung für die Analyse erforderlich, anderenfalls genügt es, bei gleichförmiger Preßarbeit ein „normalfeuchtes" Muster auszuwägen; dann sollte das zur Analyse genommene Muster zwischen 4,8 und 5,1 *g* Ofentrockengewicht enthalten. — *Verfahren:* Man zerbricht das abgewogene Muster in kleine Stücke, bringt diese in ein sauberes trockenes Becherglas von 250 *ccm* Inhalt, bedeckt mit einem Uhrglas, pipettiert 150 *ccm* der normalen alkalischen Bleichlösung hinzu, mischt mittels Glasstabes 3 min lang gut um, stellt in das vorher auf 34—36° C erwärmte Wasserbad ein, zeichnet die Zeit auf, hält mit dem Uhrglas bedeckt und rührt mit einem Glasstab die Lösung während der ersten $^1/_2$ Stde. alle 10 min, dann jede $^1/_2$ Stde. um. Nach $3^1/_2$ Stdn. nimmt man den Becher aus dem Wasserbad, wischt seine Außenseite trocken ab, schüttelt das am Uhrglas hängende Kondensat in das Becherglas ab, filtriert durch ein trockenes Filtrierpapier mittels des Büchnertrichters in eine trockene 500 *ccm*-Saugflasche und setzt dies erste Filtrat beiseite. Zur Titration des übrig gebliebenen Chlorgehalts überträgt man den Trichter auf eine größere Saugflasche, wäscht den Brei mit 3 Anteilen von je 250 *ccm* reinem Wasser aus, hebt das Vakuum vor jeder Zugabe neuen Waschwassers auf und rührt den Brei auf dem Filter zwecks besseren Auswaschens um; man wäscht dann einmal mit einem anderen 250 *ccm*-Anteil Waschwasser, der 50 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure enthält, aus und schließlich dreimal mit reinem Wasser. Man prüft das Waschwasser, ob es faserfrei ist; enthält es bemerkenswerte Mengen von Fasern, so filtriert man abermals durch die Breischicht, nimmt dann den Trichterinhalt aus dem Trichter, streift das Filtrier-

papier ab und sorgt dafür, daß die ganze Breimasse erhalten bleibt, trocknet zum konstanten Gewicht bei 100—105° C und wägt auf 0,01 *g* genau ab. Nun titriert man zwei 25 *ccm*-Muster des ersten Filtrats mit 0,141 n-arseniger Säure zur Bestimmung des verfügbaren Chlors in der übrigbleibenden Flüssigkeit. Der Bleichbedarf wird in *g* Chlor ausgedrückt, die für 100 *g* ofentrockne Bleichpülpe benötigt werden. Wenn B der Bleichbedarf, W das Naßgewicht der ungebleichten Pülpe, also des Ausgangsmaterials, W_2 das Harttrockengewicht des Endmaterials, S die Stärke der ursprünglichen Bleichlösung in *g* verfügbaren Chlors je *l* und C die Stärke der übrigbleibenden Lösung in *g* verfügbaren Chlors je *l* bedeutet, so ist

$$B = \frac{100}{W_2}\left[0{,}150\,S - C.\frac{150 + W_1 - W_2}{1000}\right].$$

Abänderungen für Mühlenkontrollbestimmungen sind erwünscht, wenn z. B. die Prüfung durch die Betriebsmannschaft ausgeführt werden soll; man kann dann 1. zur Verkleinerung von Fehlern a) die Pülpemenge, b) die Bleichprobe, c) das Muster der wiedergewonnenen Flüssigkeit für die Rücktitrierung und d) die Waschwässer verdoppeln, 2. emaillierte Tassen statt Bechergläsern und geschlitzte Kupferplatten statt Uhrgläsern verwenden, 3. Vorrichtungen zum mechanischen Umrühren der Pülpe benutzen; 4. das Mühlenlaboratorium kann die nötigen Lösungen samt den Prüfungen und Umrechnungstafeln für die Ausrechnung liefern; 5. werden die Endberechnungen vereinfacht, wenn die Ausführenden gelehrt werden, die ursprünglichen Pülpemuster zu einer Trockenpülpe mit etwa 20% Trockengehalt zu pressen; bei Anwendung von 50 *g* der nassen Pülpe erhält man schließlich ein Muster von 10 *g* Gewicht; dabei kann ein kleiner Fehler entstehen, der aber für Kontrollarbeiten nicht in Betracht kommt. Es folgen einige Umrechnungstabellen, die im Original einzusehen sind. K. Fresenius.

Ammoniak. Die Bestimmung von Ammoniak in Messingbädern wird von L. C. Pan[1]) besprochen. Ammoniak beeinflußt die Farbe der Messingabscheidung günstig, kann aber in zu großer Menge das Bad verderben. Da Ammoniak einerseits bei der Elektrolyse zum Teil zugesetzt wird, andererseits durch Zersetzung von Cyanid neu entsteht, so ist die genaue Bestimmung des Ammoniakgehaltes wichtig. Obwohl Fehlerquellen bestehen, ist die titrimetrische Bestimmungsmethode (Destillation mit Alkali) die beste.

Über gleichzeitige Bestimmung des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs in dunklen und gefärbten Flüssigkeiten teilt I. Taranenko[2]) mit: Absorptionsöle werden in einem Rundkolben mit absteigendem Kühler und dazwischenliegendem Tropfenfänger erhitzt, wobei die Destillationsprodukte in hintereinander geschalteten Absorptionsgefäßen mit n-Schwefelsäure und 0,1 n-Jodlösung (hinter

[1]) Monthly Rev. Americ. Electro-Platers Soc. **22**, Nr. 6, 20 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2118 (1935). — [2]) Koks u. Chemie (russ.) **4**, Nr. 3, 65 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2000 (1935).

letzterer noch 0,1 n-Thiosulfatlösung zur Vermeidung von Jodverlusten) absorbiert werden. Die Flüssigkeit soll $^1/_2$—1 Stde. auf 100—150° C erhitzt werden. K. Fresenius.

Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Dicke von Zinnüberzügen auf Stahl beschreibt S. G. Clarke[1]); danach wird das Zinn vom Eisen abgelöst, ohne letzteres wesentlich anzugreifen. Man benutzt dazu eine Lösung von 20 *g* Antimontrioxyd in 1 *l* kalter Salzsäure (D 1,146). *Verfahren:* a) Bestimmung des Zinns auf der Gesamtoberfläche: Nachdem man den zu prüfenden Gegenstand durch ein Fettlösungsmittel von Fett befreit und gewogen hat, wird er in die Lösung eingetaucht; hat die Gasentwicklung aufgehört, bleibt er noch 1 min in der Lösung liegen, wird dann herausgenommen, sofort in Wasser gewaschen, mit einem nassen zarten Tuch abgewischt, um den schwarzen pulverigen Niederschlag zu entfernen, getrocknet und gewogen. Die von Zinn befreite Fläche ist zu messen. b) Bestimmung des Zinns auf einem ausgewählten Bereich: Das entfettete und gewogene Muster wird mit Necol Firnis (einem Cellulosefirnis, geliefert von der Firma Imperial Chemical Industries Ltd) bis auf die unbedeckt bleibende Stelle überzogen und 15 min trocknen gelassen. Dann wird der Zinnüberzug wie bei a) abgelöst. Nachdem man mit Wasser gewaschen hat, wird der Firnisüberzug mittels eines mit Aceton getränkten Lappens durch Reiben entfernt; schließlich wäscht man den ganzen Gegenstand in Aceton, läßt trocknen und wägt. — So wurde festgestellt, daß ein durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn verzinntes Eisen eine Zinnschichtdicke von 1×10^{-5} *cm*, ein galvanisch erzeugter Niederschlag eine Dicke von $2{,}5 \times 10^{-6}$ *cm* hatte. Für Betriebsuntersuchungen an verzinnten Stahlblechen nimmt man zweckmäßig eine Fläche von 10×5 *cm* zur Untersuchung. Die benötigte Zeit richtet sich nach der Zinnschichtdicke. Ein Überzug von 0,027 *mm* braucht etwa 50 Sekunden. Der Verfasser stellt dabei fest, daß die Legierungsschicht bei den durch heißes Eintauchen erhaltenen Überzügen sich völlig löst, so daß man also eine Korrektur für das mitgelöste Eisen bei der Berechnung anzubringen hat. Diese Korrektur kann bis zu einem Drittel des legierten Zinns betragen. — Hatte man eine Zinnschicht in mehreren Teilschichten abgelöst und die einzelnen Teilschichten gewogen, so gab das Gesamtresultat gute Übereinstimmung mit der Summe der Teilbestimmungen. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Äther. Die Anwendung der ultravioletten Strahlen zur Prüfung von Narkoseäther auf seine Verwendbarkeit in den Tropen schlägt S. G. Liversedge[2]) vor. Man füllt saubere Flaschen von etwa 30 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenen Glasstopfen vollständig mit dem zu prüfenden Äther und setzt sie 1 Stde. lang etwa 18 *cm* vom Filter

[1]) Analyst **59**, 525 (1934). — [2]) Analyst **59**, 815 (1934).

der Lampe entfernt der Bestrahlung aus. Verwendet wurde dazu eine Hanovia-Lampe von 220 Watt. Proben, die nach dieser Behandlung sich nach der Vorschrift der Brit. Pharmacopoe frei von Peroxyden zeigen, sind zur Verwendung in den Tropen geeignet. Diese Methode gibt gute Resultate und ist leicht und schnell auszuführen. Die Flaschen müssen aus gutem Glase hergestellt sein: Liversedge verwendete eine Glassorte, die 15,5% Natriumoxyd, 73,7% Siliciumdioxyd, 9,0% Calciumoxyd, 0,4% Kaliumoxyd, 0,8% Aluminiumoxyd und 0,1% Eisenoxyd enthielt.

Zur Prüfung auf Spuren von Acetaldehyd schlägt A. Wøhlk[1]) nachfolgende Probe vor: In einem 10 *ccm*-Meßcylinder schüttelt man den Äther mit einem jedesmal frisch hergestellten Reagens, das aus 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, 3 Tropfen 2 n-Kali- oder Natronlauge und soviel Tropfen n-Ammoniak besteht, daß die Lösung klar ist. Dann läßt man die Mischung 20 min vor Licht geschützt stehen. Ist im Äther Acetaldehyd im Verhältnis von 1:40000 vorhanden, so färbt sich das Reagens braun. Ein derartiger Äther läßt sich dadurch reinigen, daß man ihn einige Tage über festem Kaliumhydroxyd stehen läßt. W. Dehio.

Zum Nachweis von Glycerin in Lebensmitteln und arzneilichen und kosmetischen Zubereitungen entfernt man die den Nachweis störenden Substanzen nach K. Täufel und H. Thaler[2]), indem man zuerst eine gewisse Menge der Flüssigkeit im Wasserbad eindampft, dann den Rückstand mit Kalkbrei verrührt und auf dem Wasserbad wieder eindampft. Den verbliebenen Rückstand durchfeuchtet man mit absolutem Alkohol, verreibt ihn zu feinem Pulver und zieht ihn dreimal mit 3—4 *ccm* absolutem Alkohol aus. Den filtrierten Auszug dampft man vorsichtig auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther auf und filtriert in das zur Glycerinbestimmung vorgeschlagene Mikrodestillationskölbchen[3]). Das Filter wäscht man mit 3 *ccm* der Alkohol-Äthermischung nach, dampft ein und führt die Bestimmung weiter nach der angegebenen Methode[3]) aus. Bei Gegenwart von Saccharose, Raffinose usw. muß vor der obigen Behandlung invertiert werden. W. Dehio.

Tinkturen. Zur Untersuchung von Tinkturen hat P. W. Danckwortt[4]) das Pulfrich-Photometer mit den Lichtfiltern der sogenannten S-Serie für 8 Spektralfarben herangezogen. Nachdem Danckwortt[5]) zunächst zu seinen Versuchen nur Baldriantinktur benutzt hat, beschreibt er jetzt die mit 10 anderen Tinkturen erhaltenen Ergebnisse, wobei er die Tinkturen sowohl frisch als auch nach einjähriger Aufbewahrung im Dunkeln und im Licht untersucht hat. Die Messungen ergaben für jede einzelne Tinktur recht charakteristische Kurven und Knickungen, so daß diese Art der Prüfung einen weiteren Schritt vor-

[1]) Dansk Tidsskr. Farmacie **8**, 226 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1418 (1935). [2]) Pharm. Ztg. **79**, 341 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 290 (1934). [3]) Diese Ztschrft. **95**, 235 (1933). [4]) Arch. der Pharm. **273**, 467 (1935). — [5]) Arch. der Pharm. **272**, 716 (1934).

wärts zur Unterscheidung und Beurteilung von Tinkturen bedeuten dürfte.

Gleichfalls auf der Farbmessung der Tinkturen beruht eine Arbeit von A. Mayrhofer und A. Beck[1]), in der die Verfasser die mit dem Apparat der Deutschen Werkstelle für Farbkunde in Dresden an 112 Tinkturen ausgeführten Messungen veröffentlichen und den Apparat näher beschreiben.

H. Schrader[2]) empfiehlt, zur Prüfung von Tinkturen die Viscositätsmessung heranzuziehen. Er benutzt dazu das Kugelfallviscosimeter von F. Höppler[3]), bei dem die Kugel an der Wand eines schräg stehenden Cylinders exzentrisch abrollt. W. Dehio.

Die praktischen Anwendungsgebiete der Kolloide behandelt E. Boye[4]). Er hebt dabei ihre Anwendung in der Medizin hervor, in der sie dadurch eine große Bedeutung erlangt haben, daß es nur mit ihrer Hilfe möglich ist, eine maximale therapeutische Wirkung vieler Medikamente zu erzielen.

In der Hauptsache handelt es sich dabei um künstlich hergestellte Präparate, die mit Hilfe der nativen Kolloide (Gelatine, Eiweiß, Kohlenhydrate) oder ihrer Abbauprodukte unter häufiger Zugabe sogenannter Schutzkolloide, wie Lysalbin- und Protalbinsäure, hergestellt und stabilisiert werden. Von den zahlreichen angeführten Präparaten finden die Metallkolloide, und von diesen besonders die des Silbers, vorwiegend in der Asepsis Verwendung, während die der verschiedenen anorganischen chemischen Verbindungen mehr in der Therapie gebraucht werden.

W. Dehio.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zum chemischen Nachweis von Brandstiftungen gibt H. Schmidt-Hebbel[5]) einige beachtenswerte Hinweise. Es ist bei der Flüchtigkeit der Brennstoffe eigentlich selbstverständlich, daß die Proben bei der Entnahme in luftdicht schließende Gefäße verpackt werden müssen. Ebenso ist auch die Tatsache bekannt, daß der Geruch gegebenenfalls bei Erwärmung der Proben auf 60° schärfer hervortritt. Ein anderes Orientierungsmittel, das auch einen Aufschluß über die Ausdehnung der mit dem Brennstoff getränkten Stellen gibt, ist nach Angaben von H. Kockel und F. Timm[6]) das „Rhodokrit" der I. G. Farbenindustrie. Dies ist ein Farbstoff, der nach Einpulvern und Abbürsten des Überschusses innerhalb von 24 Stdn. die mit flüchtigen Brennstoffen getränkten Stellen rot färbt. Dadurch ist es auch möglich, nur die imprägnierten Stellen zur Wasserdampfdestillation zu verwenden. Bei der

[1]) Pharm. Presse **38**, 129 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 580 (1934). [2]) Pharm. Ztg. **78**, 1159 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1086 (1934). [3]) Chem. Ztg. **57**, 62 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 343 (1933). [4]) Chem. Ztg. **59**, 933 (1935). [5]) Pharm. Zentralhalle **76**, 673 (1935). [6]) Ztschrft. f. d. ges. Kriminal. Wissensch. u. Praxis Heft 6, 123 (1928).

Wasserdampfdestillation soll man nur überhitzten Dampf anwenden und als Auffanggefäß eine Bürette, bezw. Mikrobürette, je nach der zu erwartenden Ausbeute benutzen. Zum Nachweis von Äthylalkohol läßt sich gut seine Überführung in Buttersäureäthylester anwenden oder, da es sich meistens um denaturierten Alkohol handelt, die Identifizierung von Pyridin benutzen. Letzteres läßt sich nach Oskar Schmidt[1]) dadurch nachweisen, daß man 5—10 *ccm* des Destillates mit 2 Tropfen frisch destilliertem Anilin und etwas Bromcyanlösung versetzt. Die letztere stellt man aus 2 *g* Natrium- oder Kaliumbromid, 1,5 *g* Natriumbromat, 1,5 *g* Natriumcyanid und 70 *ccm* Wasser her. Man setzt zu der zu untersuchenden Flüssigkeit tropfenweise 1,0 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) hinzu, wobei, falls Pyridin zugegen ist, eine Gelb- oder Rotfärbung eintritt. Zum Nachweis von Petroleum, Benzin und Benzol setzt man dem Destillat einige Körnchen Ceres-Rot (einen dem Sudan III verwandten Farbstoff) hinzu, der in diesen Brennstoffen löslich ist. Benzin und Benzol werden durch die gewöhnlichen Reaktionen (Nitrierung, Behandlung mit Jod, Prüfung mit Dracorubinpapier) identifiziert.

W. Dehio.

Bei der Blutalkoholbestimmung nach E. M. P. Widmark erhält man, wie H. Elbel[2]) nachweist, wertlose Resultate, wenn die Desinfektion der Haut vor der Blutentnahme mit Alkohol, Äther oder Jodtinktur erfolgt. Dagegen gibt eine einfache Hautreinigung gute Werte. Nach Elbels Untersuchungen ist der Alkoholgehalt des Serums höher als der des Vollbluts; deshalb muß man bei Bestimmungen in Serum die Resultate durch 1,2 dividieren, um den richtigen Vollblutswert zu erhalten.

W. Dehio.

Bei Beobachtungen über den chemisch-toxikologischen Nachweis der Blausäure fand C. Gerin[3]), daß sie in geringen Spuren bei der Destillation von Senföl in Gegenwart von Kohlensäure und überschüssiger Soda gebildet wird. Rhodanwasserstoffsäure aus Senföl bildet sich in Gegenwart von Ammoniumsulfid reichlich, während sie in Gegenwart von Ammoniak nur in Spuren entsteht. W. Dehio.

Arsen. Eine Vorrichtung zum toxikologischen Arsennachweis beschreibt E. Kohn-Abrest[4]). Als Ableitungsrohr dient ein Quarzrohr von 30 *cm* Länge und 4—5 *mm* innerem Durchmesser, das in einem elektrischem Ofen mit geringem Widerstand auf einer Länge von 10 *cm* gleichmäßig auf 850° erhitzt wird. Man kann sich mit dieser Apparatur Vergleichsspiegel in einem einzigen Rohr herstellen, und die Bildung des Arsenspiegels ist in 30 min beendet. Mit der Apparatur kann man noch $^1/_{100}$ *mg* Arsen bestimmen.

Mit den Fehlermöglichkeiten bei der Arsenbestimmung in organischen und anorganischen Substanzen haben sich W. A.

[1]) Angew. Chem. **47**, 151 (1934). — [2]) Deutsch. Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **25**, 124 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1585 (1935). [3]) Boll. Chim. Farm. **74**, 305 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2098 (1935). — [4]) Ann. falsific. **28**, 537 (1935).

Davis und J. G. Maltby[1]) beschäftigt. Sie fanden, daß die Reduktion der Arsenate zu Arseniten mit salzsaurer Zinnchlorürlösung nicht immer quantitativ verläuft und gewöhnlich eine Vorbehandlung mit schwefliger Säure notwendig ist. Zu diesem Zwecke löst man das zu reduzierende Material in einer Gutzeit-Flasche in 5—10 *ccm* arsenfreier Salzsäure (D 1,10), verdünnt mit 30 *ccm* Wasser, setzt 0,05 *g* Natriumbisulfit zu, verschließt mit einer Glasbirne und erhitzt 30 min im Wasserbad; dann kocht man 2—3 min, um alles Schwefeldioxyd zu entfernen, und behandelt weiter wie üblich. Auch eine direkte Reduktion mit Zinnchlorür und Kaliumjodid gibt bei der Arsenbestimmung nach Gutzeit richtige Resultate. Da manche Proben Zink bei gewöhnlicher Temperatur nur eine langsame Wasserstoffentwicklung zeigen, ist es in solchen Fällen notwendig, die Entwicklung durch Erwärmen auf 40—60° C zu beschleunigen. Führt man die Probe nach Gutzeit bei dieser Temperatur aus, so erhält man richtige Werte. W. Dehio.

[1]) Analyst **61**, 96 (1936).

Druckfehler-Berichtigung.

In Heft 3/4 des Bandes **107** muß es auf Seite 156, Fußnote 2, heißen „1422" statt „1922".

In Heft 1/2 des Bandes **108** muß es auf Seite 27, Zeile 1/2 von unten, heißen „I. S. Ioffe und W. J. Ssoloweitschik" statt „I. I. Joffe und W. J. Soloweitschik".

In demselben Heft muß es auf Seite 40, Zeile 12 von oben, heißen „0,1 *g*" statt „5 *g*". Dieser Fehler ist aus der Originalarbeit übernommen worden.

In Heft 3/4 des Bandes **108** muß es auf Seite 146, Zeile 10 von oben, heißen „2 Br_2" statt „2 Br".

Spezifische Bestimmung und Trennung des Thalliums mit „Thionalid".

Von

Richard Berg und E. S. Fahrenkamp.

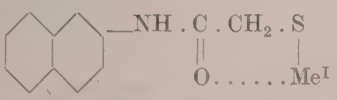
Aus dem Chem. Institut der Albertus-Universität Königsberg (Pr.).

[Eingegangen am 7. Juni 1937.]

In zwei an anderer Stelle vor einiger Zeit erschienenen Abhandlungen wurde über die analytische Anwendung des „Thionalids" ausführlich berichtet[1]).

Das „Thionalid"[2]) — eine Abkürzung für Thioglykolsäure-β-Aminonaphthalid von der Bruttoformel $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$ — bildet mit einer Anzahl von Metall-Ionen schwer lösliche innere Komplexe.

Die allgemeine Strukturformel der Metall-Thionalate ist durch das folgende Bild gegeben:



wobei das Metall-Atom, das im Beispiel einwertig, entsprechend dem beim Thallium vorliegenden Wert, angenommen worden ist, mit der Hauptvalenz den Wasserstoff der Sulfhydrylgruppe ersetzt und mit der Nebenvalenz an der Carbonylgruppe einen fünfgliedrigen Ring schließt.

Je nach der Stabilität der entstehenden Thionalid-Verbindungen in mineralsaurer und alkalischer Lösung können ohne, bezw. mit komplexbildenden Zusätzen folgende 4 Gruppen[3]) unterschieden werden:

1. *Gruppe:* Aus mineralsaurer Lösung fallen die Metalle Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, **Platin und Palladium quantitativ aus.**

2. *Gruppe:* In natronalkalischer, tartrathaltiger Lösung sind die Komplexe folgender Metalle schwer löslich: Kupfer, Gold, **Quecksilber, Cadmium und Thallium.**

[1]) Richard Berg und W. Roebling, Angew. Chem. 48, 430 (Mitteilung I) und 597 (Mitteilung II). [2]) Die Herstellung und den Vertrieb des Thionalids hat die Firma Schering-Kahlbaum (Chem. Fabrik), Berlin übernommen. — [3]) a. a. O. Mitteilung I.

3. *Gruppe:* Gold, Thallium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut bilden in tartrathaltiger Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid beständige und schwer lösliche Komplexe.

4. *Gruppe:* Wird in Gegenwart von Natriumtartrat und Kaliumcyanid die Hydroxyl-Ionen-Konzentration erhöht, so wird nur noch das Thallium als Thionalat quantitativ gefällt, während nahezu sämtliche anderen Metalle in Lösung bleiben.

Über die quantitative Bestimmung der zur ersten Gruppe gehörenden Metalle Kupfer, Quecksilber, Silber, Wismut[1]) und Arsen[2]) in mineralsaurer Lösung ist bereits berichtet worden[3]).

Nachstehend wird nun eine für Thallium spezifische Reaktion in natronalkalischem tartrat- und cyanidhaltigen Medium beschrieben[4]).

Bekanntlich sind die bisher gebräuchlichen Thallium-Bestimmungsmethoden alle sehr zeitraubend oder wenig spezifisch[5]). Nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren läßt sich dagegen das Thallium direkt in Gegenwart nahezu sämtlicher Fremdmetalle ohne deren vorherige Abscheidung bestimmen.

Und zwar gestattet die Bestimmung des Thalliums als Thionalat bei Einhaltung der jeweiligen Bedingungen eine Trennung von Silber, Kupfer, Gold, Platin, Palladium, Wolfram, Molybdän, Blei, Quecksilber, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Vanadin, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Uran, den Erdalkalien und Alkalien.

An Stelle der gravimetrischen Bestimmung ist auch die Titration der organischen Komponente anwendbar. Diese beruht bekanntlich auf deren Umsetzung mit Jod-Jodkaliumlösung nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7NHCOCH_2SH - J_2 = C_{10}H_7NHCOCH_2S\text{-}SH_2COCHNH_7C_{10} - 2\,HJ.$$

Der aus tartrat- und cyanidhaltiger Lösung auf Zusatz von Thionalid sich bildende Thalliumkomplex (Fällungsempfindlichkeit: 1:10000000) ist eine citronengelbe, krystalline Verbindung, die, mit Aceton gewaschen

---

[1]) a. a. O. Mitteilung II. — [2]) Richard Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebling, Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 42 (1936). — [3]) Über die Auswertung des Thionalids für quantitative Bestimmungen von Metallen der zweiten und dritten Gruppe wird später berichtet. — [4]) Auszug aus der Dissertation E. S. Fahrenkamp, Königsberg Pr. (1937). — [5]) Von prinzipiell grundlegenden Literaturquellen sind folgende zu nennen: W. Crookes, Chem. News **109**, 133, 145, 194, 218 (1863); G. Werther, diese Ztschrft **3**, 1 (1864); Ph. E. Browning und G. P. Hutchins, Ztschrft. f. anorg. Chem. **22**, 380 (1900); vergl. diese Ztschrft. **40**, 39 (1901); Ph. E. Browning und H. E. Palmer, Ztschrft. f. anorg. Chem. **62**, 218 (1909); vergl. diese Ztschrft. **58**, 282, 283 (1919); L. Moser und A. Brukl, Monatsh. f. Chem. **47**, 667 (1926); vergl. diese Ztschrft. **93**, 134 (1933); G. Spacu und M. Kuraš, diese Ztschrft. **104**, 88 (1936).

und bei 100° getrocknet, die konstante Zusammensetzung Tl ($C_{12}H_{10}ONS$) besitzt.

Ermittlung der Zusammensetzung: Im Mittel von zwei Bestimmungen enthielten 0,4400 *g* Substanz 0,19914 *g* Tl, was einem Metallgehalt von 48,57% entspricht. Der berechnete Gehalt ist 48,60% Tl.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab für 0,4539 *g* Substanz einen Verbrauch von 10,50 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, was einem Stickstoffgehalt von 3,24% entspricht, gegenüber dem 3,33% betragenden theoretischen Wert.

Ermittlung der Bedingungen für die Fällung aus reinen Thalliumlösungen: Eine Thalliumlösung, hergestellt durch Auflösen von 5,7338 *g* reinstem Thallocarbonat (Präparat von der Firma Merck) in 200 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und Auffüllen auf 1000 *ccm*, ergab, nach den bekannten Methoden von L. Moser und A. Brukl [gravimetrisch als Chromat[1]] und nach E. Zintl und G. Rienäcker [maßanalytisch mit Kaliumbromat[2]] bestimmt] einen Gehalt von 5,00 *mg* Tl je *ccm*.

Ausführung der Thalliumfällung[3]: 5—20 *ccm* dieser Thalliumsulfat-Lösung wurden nach dem Neutralisieren mit 2 n-Natronlauge mit 2 *g* Natriumtartrat und 3—5 *g* Kaliumcyanid versetzt, durch Zusatz von 10—20 *ccm* 2 n-Natronlauge etwa n-alkalisch gemacht und auf das Endvolumen von 100 *ccm* gebracht. Nunmehr wurde die Lösung in der Kälte mit einem 4—5fachen Überschuß der theoretisch notwendigen Thionalidmenge, die in wenig Aceton gelöst wurde, versetzt. Hierauf wurde die Lösung unter gelindem Rühren bis zum Sieden erhitzt, wobei der amorph ausfallende Niederschlag krystallinische Struktur annahm und die Lösung sich klärte. Durch Einstellen des Fällungsgefäßes in Wasser wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und sodann durch einen Glasfiltertiegel G 4 filtriert. Zuerst wurde mit kaltem Wasser cyanidfrei, dann mit Aceton thionalidfrei gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Resultate der in dieser Weise durchgeführten Bestimmungen sind in der Tab. I (S. 308) aufgeführt.

Die Tabelle veranschaulicht die gute Übereinstimmung der gegebenen und gefundenen Auswagen an Thallium.

Diese Thalliumbestimmung bietet, falls reine Thalliumlösungen vorliegen, gegenüber den bisherigen gravimetrischen Bestimmungs-

[1]) a. a. O. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 276 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 66 (1927). — [3]) Durch Vorversuche ist folgendes ermittelt worden: 1. das Thalliumthionalat ist in der Hitze etwas löslich; 2. es schließt bei der Fällung leicht etwas Fällungsmittel ein; dieses anhaftende Thionalid läßt sich aber mit Aceton auswaschen; 3. das Thalliumthionalat ist in Aceton praktisch unlöslich.

methoden zwar den Vorteil, daß der zur Wägung gebrachte Niederschlag[1]) den geringsten Prozentgehalt an Thallium aufweist, doch sind die bekannten maßanalytischen Methoden naturgemäß vorzuziehen.

Tabelle I.

Gegeben Tl	Gewicht des Niederschlages	Gefunden Tl	Differenz
g	*g*	*g*	*mg*
0,02500	0,0516	0,02506	+ 0,06
0,05000	0,1031	0,05010	+ 0,10
0,05000	0,1030	0,05006	+ 0,06
0,05000	0,1028	0,04996	— 0,04
0,05000	0,1030	0,05006	+ 0,06
0,07500	0,1545	0,07509	+ 0,09
0,10000	0,2064	0,10030	+ 0,30

Vorversuche zur Bestimmung des Thalliums in Gegenwart sämtlicher Fremdmetalle. Die nunmehr folgende Fällungsvorschrift des Thalliums ist daher von dem Gesichtspunkte aus ausgearbeitet worden, eine Thalliumbestimmung in Gegenwart sämtlicher Fremdmetalle zu ermöglichen. Da hierbei zur Maskierung der Fremdmetall-Ionen eine bestimmte Konzentration an Natriumtartrat, Kaliumcyanid und Natronlauge erforderlich ist, wurden Thalliumbestimmungen unter den vorher beschriebenen Versuchsbedingungen in Gegenwart wechselnder Mengen der Genannten ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Gegeben Tl	Gewicht des Niederschlages	Gefunden Tl	Zusatz
g	*g*	*g*	*g*
0,05000	0,1030	0,05006	2 Na-Tartrat
0,05000	0,1024	0,04977	5 „ „
0,05000	0,1011	0,04913	10 „ „
0,05000	0,1031	0,05010	1 KCN
0,05000	0,1030	0,05006	5 „
0,05000	0,1020	0,04957	10 „

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, darf ein etwaiger Natriumtartratgehalt 5 *g* je 100 *ccm* nicht übersteigen. Auch die Kaliumcyanid-Kon-

[1]) So enthalten Tl_2O_3 77,31%, Tl_2CrO_4 76,13%, TlJ 61,69%, Mercaptobenzthiazol-Thallium 55,17% und Tl_2PtCl_6 48,91% an Thallium.

zentration soll im allgemeinen nicht mehr als 5 *g* in 100 *ccm* betragen, da bei 10 *g* in 100 *ccm* schon Unterwerte erhalten wurden. Diese Unterwerte erklären sich durch eine teilweise Zersetzung des Thalliumthionalid-Komplexes unter Bildung von Tl_2S, da eine 10%ige Kaliumcyanid-Lösung eine höhere Hydroxyl-Ionen-Konzentration veranlaßt als einer n-Natronlauge entspricht; und in diesem p_H-Bereich findet schon eine merkliche Zersetzung des Reagenses statt.

In Gegenwart von Fremdmetallen, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Cadmium, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel u. a., ist jedoch ein hoher Kaliumcyanidzusatz zuweilen erforderlich, doch ist zu beachten, daß durch die genannten Metalle ein Teil der Cyanid-Ionen durch Komplexbildung verbraucht wird. Hierbei wird naturgemäß auch die Hydroxyl-Konzentration verringert, so daß es dann erforderlich ist, durch weiteren Zusatz von 2 n-Natronlauge die Hydroxyl-Konzentration wieder auf n zu erhöhen.

Trennung des Thalliums.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien: 1. Eine 5%ige acetonische Thionalidlösung. Diese ist stets frisch herzustellen, da sie nur wenige Stunden unzersetzt haltbar ist.

2. Eine 20%ige Natriumtartratlösung (20 *g* Natriumtartrat in 100 *ccm* Wasser gelöst).

3. Eine 2 n-Natronlauge.

4. Eine 20%ige Kaliumcyanid-Lösung [20 *g* Kaliumcyanid in 100 *ccm* Wasser gelöst[1])].

Allgemeine Vorschrift für die Fällung des Thalliums: Die Thallium-Lösung wird für je 100 *ccm* Gesamtvolumen mit 10—25 *ccm* Natriumtartrat-Lösung versetzt und mit 2 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Sodann wird von der 20%igen Kaliumcyanid-Lösung so viel zugesetzt, daß im Endvolumen etwa 5% Kaliumcyanid enthalten sind. Durch Zusatz von 2 n-Natronlauge erhöht man dann die Alkalität[2]) auf etwa n-Konzentration. Die Fällung erfolgt mit der 5%igen Reagens-Lösung in der Kälte. Man verwendet etwa den 4 bis

[1]) Falls kein analysenreines Kaliumcyanid zur Verfügung steht, muß man die hergestellte 20%ige Lösung 24 Stdn. verschlossen stehen lassen und nötigenfalls filtrieren. Frisch hergestellte Kaliumcyanidlösung gibt bei Komplexbindung mit etwa anwesendem Blei, Wismut, wie auch bei Thallium eine in der Wärme verschwindende geringe Braunfärbung. — [2]) 5 *g* KCN in 100 *ccm* würden einer Alkalität von 0,75 n entsprechen, ein Zusatz von 10 *ccm* 2 n-Natronlauge ergibt eine Gesamtalkali-Konzentration von etwa n. 0,55 *g* Fe würden 4,0 *g* KCN für sich verbrauchen. Das restliche 1 *g* KCN gibt der Lösung eine Hydroxyl-Ionen-Konzentration von 0,15 n. Es fehlen also etwa 40 *ccm* 2 n-Natronlauge, um die 1/1 Normalität zu erhalten.

5fachen Überschuß der theoretisch erforderlichen Reagensmenge (z. B. für 100 *mg* Tl etwa 0,4—0,5 *g* Thionalid in 8—10 *ccm* Aceton). Darauf wird unter gelindem Rühren bis zum Sieden erhitzt, wobei die durch den entstandenen feinverteilten Niederschlag milchig gewordene Flüssigkeit sich klärt und der Niederschlag sich zusammenballt. In der Hitze nimmt der hellgelbe Metallkomplex eine intensiv citronengelbe Farbe und krystalline Beschaffenheit an. Durch Einstellen des Fällungsgefäßes in kaltes Wasser wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann durch einen Glasfiltertiegel (G 4) filtriert. Beim Filtrieren und Auswaschen ist darauf zu achten, daß der Niederschlag nicht zu fest abgesaugt wird, da sonst ein restloses Auswaschen der Fremdbestandteile erschwert ist. Zuerst wird mit kaltem Wasser cyanidfrei gewaschen (Silbernitratprobe in salpetersaurer Lösung), sodann mit Aceton in Anteilen von je 2—3 *ccm* so lange befeuchtet, bis in dem ablaufenden Waschaceton kein „Thionalid" mehr festzustellen ist. Dieses ist daran zu erkennen, daß ein Teil des Waschacetons — auf das 2—3fache mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert — nach Zusatz einiger Tropfen einer etwa n-Jodlösung keine Trübung oder Opalescenz mehr zeigt (Bildung von unlöslichem Dithionalid). Wird bei 100° getrocknet, so gibt das Gewicht des Niederschlages, mit dem Faktor 0,4860 multipliziert, die Menge des Thalliums an.

Die Ergebnisse der Trennungen von den Metallen Silber, Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn, Wolfram, Molybdän, Zink, Aluminium, Kobalt, Nickel und zweiwertigem Eisen sind in der Tab. III (S. 311) zusammengestellt.

Wie die Aufstellung der Ergebnisse erkennen läßt, ist die Abweichung vom theoretischen Wert fast allgemein geringer als $\pm 0{,}2\%$.

Bestimmung in Gegenwart von Eisen III, Cadmium, Gold, Platin, Palladium, Vanadin und Uran: Im Prinzip ist die vorher beschriebene Methodik ebenfalls anwendbar, doch sind geringe Abänderungen der allgemeinen Arbeitsweise erforderlich.

Dreiwertiges Eisen, welches durch den Kaliumcyanidzusatz in das oxydierend wirkende Kaliumferricyanid übergeht, muß vor dem Reagenszusatz durch Kochen mit Reduktionsmitteln, am zweckmäßigsten mit Hydroxylaminsalzen, in den Ferrocyanidkomplex übergeführt werden, um eine Oxydation des Reagenses zu verhindern. Nach Reduktion und Abkühlen auf etwa 30° kann nunmehr die beschriebene Thalliumfällung erfolgen.

Wie bei dreiwertigem Eisen ist auch bei den höheren Oxydationsstufen der Edelmetalle Gold, Platin, Palladium ein Reduzieren mit Hydroxylaminsalzen vorzunehmen, um eine Oxydation des Reagenses auszuschalten.

Tabelle III.

Gegeben Tl	Gewicht des Niederschlages	Gefunden Tl	Relativer Fehler	Anwesende Fremdmetalle
g	*g*	*g*	%	*g*
0,05000	0,1022	0,04967	— 0,15	0,2 Ag
0,07476	0,1536	0,07470	— 0,04	0,1 „
0,05000	0,1012	0,04927	— 0,07	1,0 Cu
0,05000	0,1024	0,04986	— 0,03	0,6 „
0,00100	0,0023	0,00112	+ 0,06	0,2 „
0,00100	0,0026	0,00126	+ 0,13	0,2 „
0,07476	0,1536	0,07470	— 0,02	je 0,1 Ag, Cu
0,02500	0,0524	0,02547	— 0,09	0,5 As
0,01000	0,0224	0,01089	+ 0,18	0,5 „
0,05000	0,1022	0,04967	— 0,10	je 0,1 As, Sb, Sn
0,01630	0,0333	0,01618	— 0,03	„ 0,4 Mo, Wo
0,03260	0,0662	0,03217	— 0,10	„ 0,4 „ „
0,06520	0,1348	0,06551	+ 0,05	„ 0,4 „ „
0,05000	0,1032	0,05015	+ 0,08	0,2 Zn
0,02500	0,0513	0,02490	— 0,01	1,0 „
0,03288	0,0650	0,03159	— 0,20	0,5 Al
0,03288	0,0653	0,03174	— 0,30	0,3 „
0,05000	0,1024	0,04977	— 0,10	0,25 Fe$^{\cdot\cdot}$
0,05000	0,1024	0,04977	— 0,17	0,15 „
0,03288	0,0682	0,03314	+ 0,10	je 0,1 Fe$^{\cdot\cdot}$, Ni, Co
0,05000	0,1029	0,05001	± 0,00	„ 0,1 Fe$^{\cdot\cdot}$, Al, Ni, Zn, Cu

Bei der Trennung von größeren Mengen von Vanadin ist ebenfalls ein Reduzieren zu Vanadylsalzen angebracht, um eine etwaige Ausscheidung von schwerlöslichem Thalliumvanadat zu verhindern.

Bei der Trennung von Cadmium, dessen Cyanidkomplex bekanntlich in Cadmium-Ionen dissoziieren kann, wird durch Erhöhung des Cyanidgehaltes der Lösung auf etwa 7–9% (für etwa 0.2 *g* Cd in 100 *ccm* Gesamtvolumen) das Cadmium genügend komplex gebunden, so daß sein Mitfallen verhindert wird.

Bei der Trennung von dem als Uranylsalz vorliegenden Uran ist zu beachten, daß Uranyl-Ionen durch Tartratzusatz in alkalischem Medium nicht völlig in Lösung gehalten werden können, da in der Hitze Natriumuranat ausfällt. Dieses kann auch durch Erhöhung der Cyanidkonzentration nicht verhindert werden, da Uranylsalze keine stabilen Komplexe mit Cyanid-Ionen eingehen. Wohl aber kann das ausfallende Natriumuranat durch Zusatz von Ammoniumcarbonat wieder in Lösung gebracht werden. Da dieser Urankomplex in der Hitze auch nicht vollständig beständig ist, muß vor Beginn des oben beschriebenen Waschprozesses ein

Auswaschen des Niederschlages mit 10%iger Ammoniumcarbonatlösung vorgenommen werden.

In der Tab. IV sind Beispiele von Thalliumbestimmungen in Gegenwart der eben erwähnten Fremdmetalle zusammengestellt:

Tabelle IV.

Gegeben Tl	Gewicht des Niederschlages	Gefunden Tl	Relativer Fehler	Anwesende Fremdmetalle
g	*g*	*g*	%	*g*
0,05000	0,1024	0,04977	— 0,17	0,50 Fe
0,05000	0,1024	0,04977	— 0,10	0,25 „
0,00250	0,0050	0,00243	— 0,02	0,50 „
0,05000	0,1030	0,05006	+ 0,04	0,10 Cd
0,05000	0,1032	0,05015	+ 0,07	0,20 „
0,04890	0,1000	0,04860	— 0,09	0,30 Au
0,00408	0,0088	0,00390	— 0,06	0,30 „
0,01630	0,0335	0,01624	— 0,05	0,10 Pt
0,00815	0,0164	0,00797	— 0,10	je 0,1 Au, Pt, Pd
0,06520	0,1348	0,06551	+ 0,10	0,40 V
0,01630	0,0333	0,01618	— 0,06	0,40 „
0,03260	0,0662	0,03217	— 0,08	je 0,3 W, Mo, V
0,03288	0,0676	0,03285	— 0,03	0,10 UO_2
0,03288	0,0688	0,03344	+ 0,20	0,20 UO_2
0,03288	0,0680	0,03305	+ 0,05	0,30 UO_2

Aus obiger Zusammenstellung ist ersichtlich, daß auch bei diesen Trennungen der relative Fehler $\pm 0{,}2\%$ nicht übersteigt.

Die angegebene Methode bewährt sich in Fällen der Praxis, und zwar sowohl bei Mineralanalysen als auch bei Thalliumbestimmungen in Erzen und Rohmetallen.

Bekanntlich kommt das Thallium nur in den seltensten Fällen in wesentlichen Prozentsätzen in Mineralien vor. Geringe Mengen sind jedoch in manchen Schwermetallerzen gefunden worden.

So sind im Flugstaub der Kiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik, wo Kiese aus dem Lager Meggen im Siegerland verarbeitet wurden, 3,5% und mehr gefunden worden[1]). Eisenkies der Grube Ernestus und Erneck bei Altenhuden enthielt 0,5% Tl[2]). Markasit aus Galmeigruben in Polen 0,31% Tl[3]).

Von diesem Gesichtspunkt aus sind in der Tab. V (S. 313) Thalliumbestimmungen entsprechend der Praxis bei Gesamteinwagen von 0,5—1,0 *g* an Begleitmetallen ausgeführt:

[1]) E. Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 65 (1867); vergl. diese Ztschrft. **8**, 70 (1869). — [2]) Cl. Marquardt, Jahrb. Min. **1868**, 608. — [3]) J. Antipoff, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **28**, 384 (1896).

Tabelle V.

Gegeben Tl g	Gegeben Tl %	Gewicht des Niederschlages g	Gefunden Tl g	Gefunden Tl %	Begleitmetalle g
0,05000	5,00	0,1012	0,04927	4,93	1,0 Cu
0,02500	2,50	0,0513	0,02490	2,49	1,0 Cu
0,01000	2,00	0,0224	0,01089	2,18	0,5 As
0,00250	0,50	0,0050	0,00243	0,48	0,5 Fe‴
0,05000	7,14	0,1036	0,05035	7,19	0,5 As 0,15 Fe‴
0,02500	3,24	0,0524	0,02547	3,29	0,5 As 0,15 Fe‴ 0,1 Cu
0,01000	2,22	0,0224	0,01089	2,32	0,5 As 0,15 Fe‴ 0,1 Cu
0,00250	0,31	0,0050	0,00243	0,30	0,2 As 0,5 Fe‴ 0,1 Cu

Die Zusammenstellung der Ergebnisse läßt erkennen, daß bei technischen Analysen Thallium bis zu 0,3% herab sich mit großer Genauigkeit durch die angegebene Arbeitsweise direkt ermitteln läßt.

Bestimmung in Gegenwart von Quecksilber, Wismut und Blei: Die angegebene Fällungsvorschrift versagt bei der Anwesenheit von Quecksilber, Wismut und Blei, da diese durch Thionalid nach der beschriebenen Methode zum Teil mit ausgefällt werden.

Dennoch läßt sich eine Trennung von diesen Metallen dadurch ermöglichen, daß die Löslichkeit dieser Metallthionalate in Aceton ausgewertet wird. Die allgemeine Fällungsvorschrift ändert sich nur insoweit, als dann mit dem zehnfachen Überschuß des theoretisch erforderlichen Reagenses versetzt wird, der in so viel Aceton gelöst wird, daß die Acetonkonzentration im Endvolumen etwa 30% beträgt (bei Anwesenheit von Quecksilber wird ferner noch der Kaliumcyanidzusatz bis etwa 9 *g* für je 100 *ccm* Endvolumen erhöht). Der weitere Arbeitsgang ist dann der gleiche wie er vorher beschrieben worden ist.

Die Tab. VI (S. 314) enthält Beispiele für die Trennung des Thalliums von Blei, Quecksilber und Wismut.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, gelingt nach der beschriebenen Methode die Trennung des Thalliums auch von diesen Metallen, deren Anwesenheit die sonst üblichen Bestimmungsverfahren stört.

Tabelle VI.

Gegeben Tl	Gewicht des Niederschlages	Gefunden Tl	Differenz	Fremdmetalle
g	*g*	*g*	*mg*	*g*
0,01644	0,0336	0,01633	— 0,11	—
0,03288	0,0680	0,03305	+ 0,17	0,10 Pb
0,03288	0,0678	0,03275	— 0,07	0,20 Hg
0,00329	0,0064	0,00311	— 0,18	0,20 „
0,00329	0,0068	0,00330	+ 0,01	0,15 Bi

Bestimmung in Gegenwart von Erdalkalien und Magnesium: Die störende Wirkung der genannten Metalle beruht auf der Unlöslichkeit der Erdalkalicarbonate und des Magnesiumhydroxyds in natronalkalischer-cyanidhaltiger Lösung. In ammoniakalischer carbonatfreier Lösung gelingt aber eine Trennung des Thalliums von den Erdalkalien ohne Schwierigkeit.

Die schwach saure Metallsalzlösung wird daher mit frisch bereitetem Ammoniakwasser etwa n-alkalisch gemacht[1]), mit dem fünffachen Überschuß einer Lösung des Reagenses in Aceton versetzt, aufgekocht und nach dem Erkalten entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Tab. VII veranschaulicht die erhaltenen Resultate:

Tabelle VII.

Gegeben Tl	Gewicht des Niederschlages	Gefunden Tl	Relativer Fehler	Fremdmetalle
g	*g*	*g*	%	*g*
0,04932	0,1024	0,04977	0,07	je 0,1 Na, K, Mg Ca, Sr, Ba
0,03288	0,0682	0,03315	0,04	je 0,1 Na, K, Mg Ca, Sr, Ba

Maßanalytische Bestimmung des Thallium-Thionalates.

Die Fällung wird ebenso ausgeführt wie bei der gravimetrischen Methode. Es wird durch Papierfilter (Weißband) filtriert und der Niederschlag nach dem oben angegebenen Waschprozeß mit dem Filter in das Fällungsgefäß zurückgegeben. Der Niederschlag wird dann mit einem Gemisch von drei Teilen Eisessig und einem Teil 2 n-Schwefelsäure zersetzt. Bei den in der Tab. VIII (S. 315) angegebenen Thalliummengen genügen

[1]) Bei Anwesenheit von Magnesium ist noch ein Zusatz von Ammonsalzen notwendig.

30 *ccm* Eisessig und 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure, um den Komplex in Lösung zu bringen. Dann wird eine gemessene Menge einer 0,02 n-Jodlösung im Überschuß, der an der Gelbbraunfärbung der Flüssigkeit zu erkennen ist, hinzugefügt. Nach gutem Durchrühren wird dieser Jodüberschuß mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator zurücktitriert.

1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung entspricht 0,00409 *g* Tl.

Tabelle VIII.

Gegeben Tl	Verbrauchte 0,02 n-Jodlösung	Gefunden Tl	Differenz
g	*ccm*	*g*	*mg*
0,01000	2,40	0,00981	— 0,19
0,01000	2,45	0,10002	+ 0,02
0,02000	5,00	0,02044	+ 0,44
0,03750	9,20	0,03761	+ 0,11
0,03750	9,15	0,03741	— 0,09

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, läßt sich die Titration auf $\pm 0{,}1$ *ccm* einer 0,02 n-Maßlösung genau ausführen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Verwendung des Thionalids zur Bestimmung des Thalliums in alkalischem Bereich auf gravimetrischem und maßanalytischem Wege beschrieben.

2. Dieser Analysengang trennt das Thallium in spezifischer Weise von allen analytisch und praktisch vorkommenden Metallen, insbesondere auch von Silber, Quecksilber, Wismut und Blei, deren Abscheidung bei den bisher gebräuchlichen Methoden mit Schwierigkeit verbunden ist.

3. Die Thionalidmethode wird auf Grund von Beispielen als geeignet für technische Analysen empfohlen.

Genaue Ausführungsvorschriften für die Mikromethoden auf nephelometrischem, colorimetrischem[1]) und potentiometrischem Wege[2]) sind in der einschlägigen Literatur bereits angegeben worden.

Für die vom Königsberger Universitätsbund bewilligten Mittel sei an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

[1]) Richard Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebling, Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 42 (1936). — [2]) Richard Berg und E. S. Fahrenkamp, Mikrochimica Acta **1**, 64 (1937).

Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart ihrer in der Biochemie häufigen Begleitverbindungen.

Von

E. Szegedy.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Szeged.
(Direktor: Prof. A. Szent-Györgyi.)

[Eingegangen am 12. Mai 1937.]

Die Bestimmung der Fumarsäure auf halogenometrischem Wege in wäßriger Lösung wurde bereits vor kurzer Zeit an dieser Stelle ausführlich besprochen[1]). Um eine Bestimmungsmethode für biochemische Zwecke angeben zu können, muß aber nun zunächst der Einfluß der Begleitverbindungen auf diese Bestimmung untersucht werden, um dann diese Einwirkungen durch geeignete Trennungsverfahren auszuschalten.

In diesem Falle handelt es sich zunächst nur um diejenigen organischen und anorganischen Verbindungen, die dem biochemischen Versuchssystem zugesetzt werden, sei es um die Konzentration von Naturstoffen zu erhöhen (I), Hemmungen herbeizuführen (II), Pufferwirkung hervorzurufen (III) oder das Koagulieren der kolloidalen Phase zu bewerkstelligen (IV). Dazu werden benutzt:

Zu I. Fumarsäure, Bernsteinsäure, l-Äpfelsäure, Brenztraubensäure und Oxalessigsäure.

Zu II. Malonsäure und arsenige Säure[2]).

Zu III. Primäres Kalium- und sekundäres Natriumphosphat.

Zu IV. Schwefelsäure und Natriumwolframat.

I. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Bernstein-, l-Äpfel-, Brenztrauben- und Oxalessigsäure.

Die Bestimmung der Fumarsäure auf halogenometrischem Wege ist aufgebaut auf dem stöchiometrischen Verhältnissen entsprechenden Verhalten gegenüber einer Bromierung, die bei dem p_H-Wert 8,4 durchgeführt wird. Ist eine zweite organische Säure neben der Fumarsäure vorhanden, so kann diese ohne weiteres mehr oder minder mitbromiert werden. Über das Ausmaß des dadurch verursachten Fehlers gibt die Bromierungskurve des zweiten Bestandteils annähernden Aufschluß. Der tatsächliche Fehler wird durch die Bromierung einer Mischung der beiden Säuren ermittelt. Die Ausdehnung der Untersuchung auf die Mischung der Fumarsäure mit zwei begleitenden Bestandteilen, wie mit l-Äpfel- und Brenztraubensäure, ist dadurch berechtigt, daß dieses System der Gegenstand der biochemischen Hauptversuche ist.

[1]) Diese Ztschrft. **109**, 95 (1937). — [2]) Zur Hemmung der Succinodehydrase, bezw. des Verschwindens von Brenztraubensäure.

Die Aufnahme der Bromierungskurven erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Fumarsäure eingehalten wurden[1]). Nur die Einwagen für die l-Äpfel- und Oxalessigsäure sind von dem bei der Fumarsäure üblichen $^1/_2$ Millimol verschieden. Die Anwendung von $^3{}_2$ Millimol l-Äpfelsäure ist durch das von der Fumarase bewerkstelligte Gleichgewicht zwischen l-Äpfel- und Fumarsäure bedingt[2]). Für Oxalessigsäure wurde $^1/_2$ Millimol angesichts der zu erwartenden kräftigen Bromierung eingewogen. Die Konstruktion und Bezeichnung der Figuren sind die gleichen wie im Falle der Fumarsäure in der zitierten ersten Arbeit.

1. Die Bromierungskurven der Bernstein-, l-Äpfel-, Brenztrauben- und Oxalessigsäure.

Um das Vergleichen der Bromierungskurven mit der der Fumarsäure zu erleichtern, wiederhole ich hier die Daten für die Fumarsäure in der Tabelle I und Abb. 39 (S. 318). Die Verbrauchswerte an *ccm* 0,1 n-Bromlösung sind in der Tabelle I zusammengefaßt, die Bromierungskurven (Abb. 39—43, S. 318) sind dagegen für jede Säure gesondert angeführt.

Tabelle I.

Zusatz *ccm*	Natriumsalz der Fumarsäure	Bernsteinsäure	l-Äpfelsäure	Brenztraubensäure	Oxalessigsäure
n-Salzsäure					
6	0,21	0,00	0,37	0,00	12,30
5	0,41	0,00	0,47	0,00	—
4	0,46	0,00	0,22	0,00	12,20
3	0,51	0,00	0,37	0,05	
2	0,86	0,00	0,67	0,10	12,10
1	4,01	0,00	0,77	0,20	12,00
0	9,95	0,00	1,87	2,35	11,65
n-Natronlauge					
1	14,21	0,80	8,57	9,40	6,10
2	7,36	0,73	12,72	13,25	7,80
3	3,05	0,10	2,77	11,15	—
4	3,21	0,06	0,37	11,65	13,55
5	3,16	0,76	1,42	12,50	—
6	3,11	0,02	1,82	13,15	13,90

[1]) Diese Ztschrft. **109**, 95 (1937). [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **236**, 20 (1935).

Von den untersuchten Fällen geht nur die Bromierung der Fumarsäure und der Bernsteinsäure unter stöchiometrischem Verhältnis vonstatten; ihr Verhalten ist daher im Gegensatz zu dem

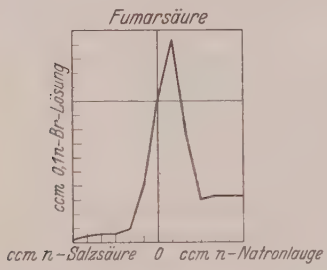


Abb. 39.

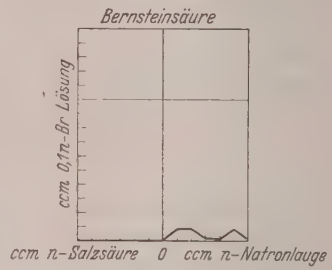


Abb. 40.

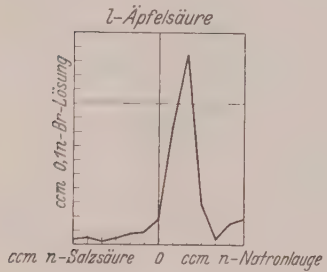


Abb. 41.

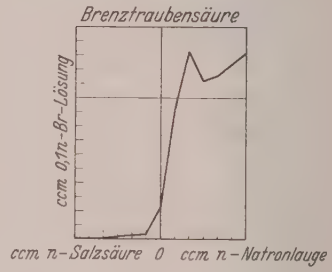


Abb. 42.

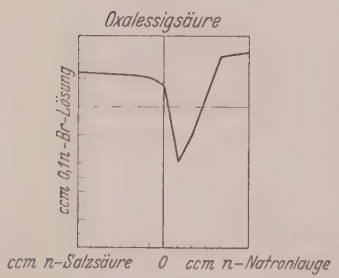


Abb. 43.

der drei anderen Säuren spezifisch. Die ungesättigte Fumarsäure nimmt je Mol. 2 Atome Brom auf und die gesättigte, chemisch träge Bernsteinsäure wird gar nicht bromiert. Die Bromierung der l-Äpfel- und Brenztraubensäure ist mäßig; dagegen ist der Bromverbrauch der reaktionsfähigen Oxalessigsäure der größte in der Gruppe I. Setzt man den Bromverbrauch der Fumarsäure gleich 1, so gilt für den Bromverbrauch von äquimolaren Säuremengen das Verhältnis

Fumar-	Bernstein-	l-Äpfel-	Brenztrauben-	Oxalessigsäure
1	0	0,062	0,235	2,33

Die Reihenfolge der Begleitsäuren hinsichtlich zunehmender Bromaufnahme entspricht der auf die chemische Konstitution gestützten Erwartung: gesättigte, Oxy-, α-Keto- und β-Ketosäure.

Die nicht beim Umschlagspunkt des Phenolphthaleins festgestellten Verbrauchszahlen haben für diese Untersuchung kein analytisches Interesse.

2. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Bernsteinsäure.

Aus der für die Bernsteinsäure spezifischen Nichtbromierbarkeit bei dem p_H-Wert 8,4 der Analysenlösung geht hervor, daß die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Bernsteinsäure ohne weiteres ausführbar ist, falls keine gegenseitige Beeinflussung den Bromverbrauch verschiebt.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden je $^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure und je $^1/_2$ Millimol (0,0590 *g*) Bernsteinsäure in Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und auf 60 *ccm* verdünnt. Zu diesen Analysenlösungen wurden 18,00 *ccm* etwa 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung hinzugesetzt; dann überließ man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang der Bromierung. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Bromverbrauch durch Rücktitration mittels 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

Verbraucht 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung *ccm*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
10,07	0,0584	+ 0,0004	+ 0,70
10,04	0,0582	+ 0,0002	+ 0,35
10,10	0,0586	+ 0,0006	+ 1,03

Die Ergebnisse der Versuchsreihe beweisen, daß die Bromierung der Fumarsäure durch die begleitende Bernsteinsäure nicht beeinflußt wird und daß die halogenometrische Bestimmungsmethode ohne vorherige Trennung anwendbar ist.

3. Die Bromierung der zwischen Fumar-, l-Äpfel- und Brenztraubensäure möglichen Kombinationen.

Diese Versuchsreihe soll darüber entscheiden, ob der Bromverbrauch der Mischungen additiv ist, wodurch eine gut definierte Korrektur für die konstante Kombination von 1 Fumarsäure : 3 l-Äpfelsäure anzubringen wäre, oder ob der Bestimmungsfehler infolge einer bevorzugten Bromierung so klein ausfällt, daß er zu vernachlässigen wäre.

Benutzt werden 50 *ccm* einer neutralen Lösung, in der die Natriumsalze von $^1{}_2$ Millimol Fumarsäure, $^3{}_2$ Millimol l-Äpfelsäure und $^1/_2$ Millimol Brenztraubensäure enthalten sind. Dazu wurden 20,00 *ccm* etwa 0,1 n-Br- + n-KBr-Lösung zugesetzt. Die Bromierungsdauer betrug 1 Stde. (Tab. III, S. 320).

Tabelle III.

Kombination	Die Mischung verbraucht 0,1 n-Br-Lösung *ccm*	Summe der Einzelverbrauche an 0,1 n-Br-Lösung *ccm*
Fumarsäure + l-Äpfelsäure	10,43	11,82
Fumarsäure + Brenztraubensäure	10,97	12,30
l-Äpfelsäure + Brenztraubensäure	6,38	4,22
Fumarsäure + l-Äpfelsäure + Brenztraubensäure	15,64	14,17

Die Verbrauchszahlen der Kombinationen sind Mittelwerte von Doppelbestimmungen. Die Abweichungen sind: 0,02, 0,10, 0,12 und 0,06 *ccm*. Die Summen der Einzelverbrauche sind aus der Tabelle I (S. 317) entnommen.

Die Antwort auf die gestellten Fragen fällt daher negativ aus. Der gemeinsame Verbrauch setzt sich nicht additiv zusammen. In Gegenwart einer zweiten Säure zeigt sich eine bevorzugte Bromierung der Fumarsäure, jedoch ist die Verminderung der Fehler nicht ausreichend. Dagegen erhöht die gleichzeitige Anwesenheit von l-Äpfelsäure- und Brenztraubensäure den gemeinsamen Bromverbrauch über die Summe der Einzelverbrauche hinaus.

4. Die gravimetrische Bestimmung der Fumarsäure als Mercurofumarat.

Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von l-Äpfel- und Brenztraubensäure ist also entsprechend den Befunden unter I 3 nur nach Abtrennung der Begleitsäuren möglich. Die Trennung wurde als Mercurofumarat durchgeführt. Dies ist eigentlich eine Bestimmungsform der Fumarsäure. In den hier behandelten Fällen ist es jedoch im allgemeinen nicht möglich, einen dem Gehalt der Analysensubstanz an Fumarsäure entsprechenden, reinen Niederschlag zum Abwägen zu bringen. Der unreine Niederschlag ist vielmehr mittels einer Kochsalzlösung in Natriumfumarat überzuführen und in der erhaltenen Fumaratlösung die Fumarsäure halogenometrisch zu bestimmen.

A. Hahn und W. Haarmann[1]) gründeten ihre gravimetrische Methode zur Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Bernstein- und l-Äpfelsäure auf die Beobachtung, daß die Fumarsäure mit Mercuro-

[1]) Ztschrft. f. Biol. 87, 107 (1928).

nitrat dann allein aus der Lösung ausgefällt wird, wenn die Lösung Salpetersäure in einer Endkonzentration von 5% enthält. Die Beleganalysen für Einwagen von 0,5 *g* sind mit einem Fehler von −4, bezw. −5% behaftet, je nachdem die Fumarsäure nur von l-Äpfelsäure oder auch von Bernsteinsäure in Höhe der gleichen Einwage begleitet wird.

Die Nachprüfung dieser Bestimmungsmethode wurde nur für die Fumarsäure ohne Begleitverbindungen nach der Ausführungsvorschrift von Hahn und Haarmann ausgeführt. Nur mußte die Fumarsäurekonzentration mit Rücksicht auf die hier in Frage kommenden Mengen auf ein Drittel vermindert werden.

$^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge genau neutralisiert und auf 15 *ccm* verdünnt, dann mit 15 *ccm* 10%iger Salpetersäure auf das doppelte Volumen gebracht. Die siedende Analysenlösung versetzte man mit 15 *ccm* kochender 10%iger Mercuronitratlösung, welche 5% freie Salpetersäure enthielt. Das Mercurofumarat fiel langsam in farblosen, durchsichtigen Krystallen aus. Zur Vervollständigung der Fällung blieb das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank. Der Niederschlag wurde auf ein Jenaer Glasfilter abgesaugt, 5mal mit 5 *ccm* heißer 5%iger Salpetersäure ohne Saugen, dann mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen, bezw. nachgewaschen. Nach Trocknung im Vakuumexsiccator wurde der Niederschlag gewogen (Wiederholung des Trocknens bis zur Gewichtskonstanz).

Tabelle IV.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Gefunden $C_4H_2Hg_2O_4$ *g*	Berechnet $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	0,2869	0,0646	+ 0,0066	+ 11,4
0,0580	0,2905	0,0656	+ 0,0076	+ 13,1
0,0580	0,2908	0,0657	+ 0,0077	+ 13,3

Wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist, fallen im Gegensatz zu dem Befund von Hahn und Haarmann die Analysenergebnisse unbrauchbar hoch aus. Sie wurden wiederholt unter Zugabe von 5 *g* Natriumnitrat zu den Analysenlösungen mit dem in Tabelle V enthaltenen Resultat.

Tabelle V.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Gefunden $C_4H_2Hg_2O_4$ *g*	Berechnet $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	0,2924	0,0658	+ 0,0078	+ 13,4
0,0580	0,2743	0,0618	+ 0,0038	+ 6,7
0,0580	0,2975	0,0670	+ 0,0090	+ 15,5

Der Zusatz von Natriumnitrat änderte also nichts an den Ergebnissen. Die Ursache der erheblichen positiven Fehler besteht darin, daß das Mercurofumarat in relativ groben Krystallen ausfällt, die unrein sind. Diese Annahme wird durch folgenden Versuch bestätigt.

1,00 *g* Fumarsäure wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und die rote Farbe des Phenolphthaleins mit einigen Tropfen Salpetersäure zum Verschwinden gebracht, bevor auf 100 *ccm* verdünnt wurde. Zu dieser Lösung setzte man 100 *ccm* 10%ige Salpetersäure hinzu und kochte sie auf. Zur kochenden Lösung gab man 100 *ccm* kochende $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung (10% in 5%iger Salpetersäure) zu. Man ließ das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur einige Stunden lang stehen. Der Niederschlag wurde dann auf ein Jenaer Glasfilter abgesaugt und zuerst mit wenig verdünnter Salpetersäure, dann mit heißem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol und Äther nachgewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. Man erhielt 4,62 *g* Niederschlag anstatt 4,44 *g* $C_4H_2Hg_2O_4$. Der Fehler ist $-0{,}18$ *g*, d. h. $+4{,}1\%$. — Die höheren positiven Fehler in den Analysen rühren daher von dem Überschuß an Fällungsmittel her.

Um das Einschließen von Verunreinigungen auszuschalten, wurde die umgekehrte Fällung der Fumarsäure in Form von Mercurofumarat versucht. Die Erwartung wurde durch die folgende Versuchsreihe (Tabelle VI) erfüllt. Beim quantitativen Zusatz der samt Waschwasser 15 *ccm* betragenden kochenden Analysenlösung zur kochenden Mischung von 15 *ccm* Fällungsmittel + 15 *ccm* 10%iger Salpetersäure fiel das Mercurofumarat sofort in Form von feinem, weißem Krystallmehl aus, dessen Korngröße viel kleiner war, als die des durch direkte Fällung erhaltenen Niederschlages. Die Analysen wurden teils ohne, teils mit Zusätzen von 5 *g* Natriumnitrat ausgeführt.

Tabelle VI.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Gefunden $C_4H_2Hg_2O_4$ *g*	Berechnet $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %	$NaNO_2$ *g*
0,0580	0,2606	0,0587	+ 0,0007	+ 1,21	0
0,0580	0,2612	0,0588	+ 0,0008	+ 1,38	0
0,0580	0,2608	0,0587	+ 0,0007	+ 1,21	5
0,0580	0,2603	0,0586	+ 0,0006	+ 1,03	5
0,0580	0,2589	0,0583	+ 0,0003	+ 0,52	5

Die durch umgekehrte Fällung erhaltenen Analysenbefunde sind schon brauchbar, wenn auch nicht von der Genauigkeit der halogenometrischen Bestimmung. Das Vorzeichen und die Größe des Fehlers

hängen von der Konzentration und der Menge der zum Auswaschen angewendeten Salpetersäure ab. Diese verdünnte Säure löst nämlich nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch etwas Mercurofumarat auf. Wurde nur einmal ausgewaschen, aber mit voller Tiegelfüllung an 10%iger Salpetersäure, so erhielt man 0,2266 und 0,2322 *g* Mercurofumarat, entsprechend nur 0,0510 und 0,0523 *g* Fumarsäure. Die Fehler sind −0,0070 und −0,0057 *g*, bezw. −12,10 und −9,82%.

5. Die Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat und die anschließende halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure.

Wie bereits in I 4 gesagt wurde, wird die Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat durch Kochen des Niederschlages mit angesäuerter Natriumchloridlösung ausgeführt. Die Methode ist auf den quantitativen Verlauf der heterogenen Reaktion

$$C_4H_2Hg_2O_4 + 2\,NaCl = C_4H_2Na_2O_4 + 2\,HgCl$$

und auf die Unlöslichkeit des Mercurochlorids in der Mutterlauge und in heißem Wasser gegründet. Die Erfüllung dieser Forderung wird durch die folgende Versuchsreihe bewiesen.

$^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und laut Ausführungsvorschrift als Mercurofumarat gefällt. Die ersten drei Analysen in Tab. VII (S. 324) sind die Fortsetzungen derjenigen in der Tabelle IV (S. 321), d. h. die Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat mittels angesäuerter Natriumchloridlösung wurde in dem Jenaer Glasfilter ausgeführt. Doch schien es bequemer, das gefällte Mercurofumarat im Becherglas auszuwaschen, die Waschflüssigkeiten aufs Filter zu bringen und den Niederschlag samt Filterpapier in dem gleichen Becherglas der Überführung in Natriumfumarat zuzuführen. Das quantitative Filtrat des letzteren Reaktionsgemisches stellt die Analysenlösung für die halogenometrische Bestimmung dar[1]). In dieser Weise wurden die letzten neun Bestimmungen ausgeführt. In den Versuchen 1—3 wurde die direkte Fällung ohne einen Zusatz, in den Versuchen 4—6 die direkte Fällung unter Zusatz von 5 *g* Natriumnitrat, in den Versuchen 7—9 die umgekehrte Fällung ohne einen Zusatz und schließlich in den Versuchen 10—12 die umgekehrte Fällung unter Zusatz von 5 *g* Natriumnitrat angewendet.

Die Daten der Tab. VII (S. 324) ergeben, daß der halogenometrisch gefundene Wert von der Art und Weise der Fällung des Mercurofumarats unabhängig ist, d. h. daß der Fehler, den die direkte Fällung verursacht, durch die anschließende halogenometrische Bestimmung ausgeschaltet wird. Der Zusatz von Natriumnitrat hat eher eine ungünstige als eine günstige Wirkung. Die zwei Ausführungsformen ohne Zusatz dieses Salzes

[1]) Die Einzelheiten der Ausführung siehe in der Analysenvorschrift S. 332.

sind genügend genau und gleichwertig. Sie sind allerdings genauer als die gravimetrische Bestimmung durch umgekehrte Fällung allein.

Tabelle VII.

Nr.	Angewendet $C_4H_4O_4$ g	Gefunden $C_4H_4O_4$ g	Fehler g	Fehler %
1	0,0580	0,0577	— 0,0003	— 0,52
2	0,0580	0,0580	0,0000	± 0
3	0,0580	0,0582	+ 0,0002	+ 0,35
4	0,0580	0,0576	— 0,0004	— 0,67
5	0,0580	0,0575	— 0,0005	— 0,86
6	0,0580	0,0575	— 0,0005	— 0,86
7	0,0580	0,0580	0,0000	± 0
8	0,0580	0,0581	+ 0,0001	+ 0,17
9	0,0580	0,0583	+ 0,0003	+ 0,52
10	0,0580	0,0590	+ 0,0010	+ 1,72
11	0,0580	0,0583	+ 0,0003	+ 0,52
12	0,0580	0,0588	+ 0,0008	+ 1,38

6. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von l-Äpfel- und Brenztraubensäure.

Es ist klar, daß die Möglichkeit der Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart der Begleitverbindungen davon abhängt, ob die Menge oder die Art des mitausgefallenen fremden Bestandteils in der Bromierung sich störend auswirkt oder nicht[1]).

Behandelt man $^3/_2$ Millimol l-Äpfelsäure unter den gleichen Bedingungen, um $^1/_2$ Millimol Fumarsäure als Mercurofumarat auszufällen, so bildet sich kein Niederschlag. Bei der gleichen Behandlung von $^1/_2$ Millimol Brenztraubensäure tritt etwas reduziertes Quecksilber auf. Die Reihenfolge des Zusammenbringens der an der Reaktion beteiligten Stoffe ist ohne Belang. Es wurde die Fumarsäure in Gegenwart je einer der beiden und in Gegenwart der beiden Säuren bestimmt.

Angewendet wurden je $^1/_2$ Millimol Fumarsäure, $^3/_2$ Millimol l-Äpfelsäure und $^1/_2$ Millimol Brenztraubensäure (in Form ihres Natriumsalzes).

[1]) Die Möglichkeit der Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Bernsteinsäure ohne vorherige Trennung ließ die Frage des Verhaltens der Bernsteinsäure Mercuronitratlösung gegenüber vernachlässigen. Es soll jedoch hier zur Ergänzung mitgeteilt werden, daß die Bernsteinsäure unter den Versuchsbedingungen durch das Fällungsmittel teilweise ausgefällt wird und in der Analysenlösung als Natriumsuccinat erscheinen kann, ohne die Bestimmung der Fumarsäure zu stören.

Trennungsform: Mercurofumarat (umgekehrte Fällung ohne $NaNO_3$-Zusatz); Bestimmungsmethode: halogenometrisch[1]). Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Angewendet $C_4H_4O_4$ g	$C_4H_6O_5$ g	$C_3H_4O_3$ g	Gefunden $C_4H_4O_4$ g	Fehler g	Fehler %
0,0580	0,2010	—	0,0582	+ 0,0002	+ 0,35
0,0580	0,2010	—	0,0574	— 0,0006	— 1,03
0,0580	0,2010	—	0,0574	— 0,0006	— 1,03
0,0580	—	0,0440	0,0568	— 0,0012	— 2,06
0,0580	—	0,0440	0,0573	— 0,0007	— 1,21
0,0580	—	0,0440	0,0564	— 0,0016	— 2,76
0,0580	0,2010	0,0440	0,0567	— 0,0013	— 2,24
0,0580	0,2010	0,0440	0,0570	— 0,0010	— 1,72
0,0580	0,2010	0,0440	0,0574	— 0,0006	— 1,03

Vergleicht man die Fehler bei den direkten halogenometrischen Bestimmungen der Kombinationen mit den mittleren Fehlern bei den Fumarsäurebestimmungen nach Trennung in Form von Mercurofumarat (Tabelle III, S. 320, bezw. VIII), so erhält man folgende Zusammenstellung:

— 11,8%	— 0,8%
— 10,8%	— 2,0%
× 10,4%	— 1,7%.

Hierdurch ist die Forderung nach Ausschalten des Einflusses der zwei Begleitsäuren auf den Bromverbrauch genügend erfüllt. Die Fumarsäure läßt sich in Gegenwart von l-Äpfelsäure mit einem Fehler von ungefähr der gleichen Größenordnung wie die Fumarsäure allein bestimmen. Der höhere Fehler, der in dem Fall auftritt, daß Brenztraubensäure zugegen ist, läßt sich vorläufig nicht erklären.

7. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Oxalessigsäure.

Bei der Fällung der Fumarsäure in Gegenwart von Oxalessigsäure durch Mercuronitrat bildet sich kein in Salpetersäure mehr oder minder lösliches Salz der Oxalessigsäure, sondern diese wird oxydiert, wobei das Fällungsmittel zu metallischem Quecksilber reduziert wird, dessen Anwesenheit sich durch die graue Farbe des Niederschlages verrät. Sie wird außerdem während des Anwärmens der Analysenlösung teilweise decarboxyliert. Bringt man $^1/_2$ Millimol Oxalessigsäure unter den Be-

[1]) Siehe die Analysenvorschrift S. 332.

dingungen der Fumaratfällung mit Mercuronitratlösung zusammen, so scheint die augenblickliche Bildung des Quecksilbers quantitativ zu sein. Ist Fumarsäure zugegen, so ist die Oxydation der Oxalessigsäure unvollständig (das gleiche gilt für die Brenztraubensäure).

Angewendet wurden je $^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure und $^1/_2$ Millimol (0,0660 *g*) Oxalessigsäure. Trennungsform: Mercurofumarat; Bestimmungsmethode: halogenometrisch. Die Ergebnisse bringt die Tabelle IX.

Tabelle IX.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Angewendet $C_4H_4O_5$ *g*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	0,0660	0,0562	— 0,0018	— 3,10
0,0580	0,0660	0,0564	— 0,0016	— 2,76
0,0580	0,0660	0,0565	— 0,0015	— 2,59

Die Anwesenheit von Oxalessigsäure verursacht von den Begleitverbindungen der Gruppe I den größten Fehler; jedoch ist auch dieser noch mit Rücksicht auf die spätere biochemische Anwendung zulässig. Ihre Anwesenheit in der Analysensubstanz schließt die gravimetrische Bestimmung der Fumarsäure in Form von Mercurofumarat aus, da das ausgeschiedene Quecksilber mitgewogen würde. Dagegen ist sie durch Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat auf halogenometrischem Wege möglich.

II. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Malonsäure und arseniger Säure.

1. Die Bromierungskurve der Malonsäure.

Die Tabelle X (S. 327) und die Abb. 44 (S. 327) stellen den Bromverbrauch von je $^1/_2$ Millimol (0,0520 *g*) Malonsäure bei verschiedener Acidität, bezw. Alkalität nach Ablauf von 1 Stde. Bromierungsdauer dar. Der Wert 0 des Zusatzes entspricht dem Umschlagspunkt des Phenolphthaleins, d. h. dem Natriummalonat. Konstruktion und Bezeichnung der Abbildung entsprechen den früheren Angaben.

Der Bromverbrauch von 0,73 *ccm* 0,1 n-Br-Lösung ist niedrig genug, um voraussetzen zu können, daß mit dem Mercurofumarat etwa mitgerissene und nicht ausgewaschene Malonsäure die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure nicht stören wird. Jedoch ist er so hoch, daß die Trennung der Fumarsäure in Form von Mercurofumarat nicht umgangen werden kann.

Tabelle X.

Zusatz ccm	Natriumsalz der Malonsäure
n-Salzsäure	
6	5,58
5	5,62
4	5,39
3	5,18
2	4,72
1	3,73
0	0,73
n-Natronlauge	
1	5,49
2	0,79
3	0,27
4	0,24
5	0,22
6	0,19

2. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Malonsäure.

Die Malonsäure wird durch Mercuronitrat nicht ausgefällt. Es entsteht nur

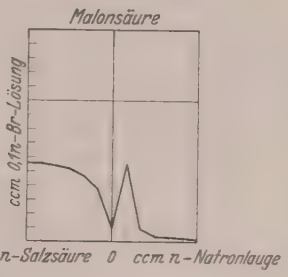


Abb. 44.

eine schwache Trübung, die von den Verunreinigungen des Präparats herrühren kann.

Angewendet wurden je $^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure und $^1/_2$ Millimol (0,0502 *g*) Malonsäure. Trennungsform: Mercurofumarat. Bestimmungsmethode: halogenometrisch. Die damit erzielten Befunde wurden in der Tabelle XI zusammengestellt.

Tabelle XI.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Angewendet $C_3H_4O_4$ *g*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	0,0502	0,0563	— 0,0017	— 2,93
0,0580	0,0502	0,0565	— 0,0015	— 2,59
0,0580	0,0502	0,0562	— 0,0018	— 3,10

Das Verhältnis des Bromverbrauches Fumarsäure:Malonsäure ist 1:0,073: daher scheint der Fehler von etwa — 3% nicht begründet. Betrachtet man aber die Bromierungskurve der Malonsäure, so ersieht man, daß mit fortschreitender Hydrolyse der primär gebildeten Dibrombernsteinsäure, d. h. mit Zunahme der Acidität des Reaktionsgemisches, sogar eine kleine Menge mitgerissener und in die Analysenlösung gelangter Malonsäure den beobachteten Fehler verursachen kann. Bei allen bisher untersuchten Begleitsäuren dagegen, mit Ausnahme der Oxalessigsäure, hemmt die zunehmende Acidität die Bromierung.

3. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von arseniger Säure.

Arsenige Säure wird unter den obwaltenden Arbeitsbedingungen durch Mercuronitrat nicht ausgefällt. Es war daher zu erwarten, daß sie mit dem Filtrat der Mercurofumaratfällung entfernt wird.

Angewendet wurden je $^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure und $^1/_2$ Millimol (0,0990 *g*) Arsentrioxyd. Durch Lösen und Neutralisieren mittels Natronlauge wurde letztere in Natriumarsenit übergeführt. Trennungsform: Mercurofumarat; Bestimmungsmethode: halogenometrisch. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle XII enthalten.

Tabelle XII.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Angewendet As_2O_3 *g*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	0,0990	0,0570	— 0,0010	— 1 72
0,0580	0,0990	0,0575	— 0,0005	— 0,86
0,0580	0,0990	0,0570	— 0,0010	— 1,72

III. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Phosphatpufferlösung.

In den biochemischen Atmungsversuchen wird eine 0,18 m-Phosphatpufferlösung angewendet. Arbeitet man bei dem p_H-Wert 7,4, so enthält die Phosphatpufferlösung 0,0249 *g* $Na_2HPO_4 . 2\ H_2O$ + 0,0049 *g* KH_2PO_4 je *ccm* Lösung. Dies entspricht 0,0167 *g* PO_4'''/ccm.

Das Mercuronitrat fällt in salpetersäurehaltiger Lösung Phosphorsäure nicht aus. Diese ist sowieso von der höchsten Oxydationsstufe und könnte die halogenometrische Bestimmung nur durch Pufferwirkung stören. Dies ist der Fall. Eine direkte halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Phosphatpufferlösung ergibt immer zu hohe Werte. Um diesen Einfluß auszuschalten, muß man sich der Trennung in Form von Mercurofumarat bedienen.

Tabelle XIII.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Angewendet PO_4''' *g*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	0,0835	0,0575	— 0,0005	— 0,86
0,0580	0,0835	0,0574	— 0,0006	— 1,03
0,0580	0,0835	0,0576	— 0,0004	— 0,69

Angewendet wurden $^1/_2$ Millimol (0,0580 *g*) Fumarsäure und 5,0 *ccm* Phosphatpufferlösung, welche 0,0835 *g* PO_4''' entsprechen. Trennungsform: Mercurofumarat; Bestimmungsmethode: halogenometrisch. Die Befunde sind in Tabelle XIII (S. 328) zusammengestellt.

IV. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und Natriumwolframat.

Zum Koagulieren, bezw. zur Enteiweißung werden $^1/_2$ Raumteil 20%ige Schwefelsäure und $^1/_2$ Raumteil 10%ige $Na_2WO_4 . 2\,H_2O$-Lösung zu 4 Raumteilen des heterogenen Atmungssystems bei der Versuchstemperatur von 37,5° zugesetzt. Entnimmt man vom Filtrat nach dem Zentrifugieren 50 *ccm* zur Bestimmung der Fumarsäure, so enthält dieses Volumen viel weniger als die angewendete Menge von 1 *g* freier Schwefelsäure und auch nur Spuren von Wolframat. Letzteres fällt als Wolframtrioxyd aus und wird vom Koagulum mitgerissen. Die Schwefelsäure wird teils in einer dem ausgefällten Wolframtrioxyd äquivalenten Menge Natriumsulfat erscheinen, teils wird sie vom Koagulum adsorbiert. Jedoch wurden die Versuche auf die extreme Konzentration von 1 *g* Schwefelsäure eingestellt. Die gleiche Einstellung der Kombination Fumarsäure — Natriumwolframat ist nicht möglich, wie unten gezeigt werden wird.

1. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.

Angewendet wurden $^1/_2$ Millimol Fumarsäure + 1 *ccm* n-Natronlauge + 5 *ccm* 20%ige Schwefelsäure, die auf 10 *ccm* verdünnt wurden. Trennungsform: Mercurofumarat; Bestimmungsmethode: halogenometrisch.

Tabelle XIV.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Angewendet H_2SO_4 *g*	Gefunden $C_4H_4O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %	Mit oder ohne vorherige Neutralisation
0,0580	1	0,0581	+ 0,0001	+ 0,17	ohne
0,0580	1	0,0578	— 0,0002	— 0,35	ohne
0,0580	1	0,0584	+ 0,0004	+ 0,69	ohne
0,0580	1	0,0584	+ 0,0004	+ 0,69	mit
0,0580	1	0,0585	+ 0,0005	+ 0,86	mit
0,0580	1	0,0586	+ 0,0006	+ 1,03	mit

In den ersten drei Bestimmungen wurde die Fällung des Mercurofumarats in der schwefelsäurehaltigen Analysenlösung direkt, in den drei letzten nach vorheriger Neutralisierung mittels Natronlauge (Phenolphthalein) und Rückansäuerung mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure vorgenommen. Das Natriumhydroxyd wurde in Plätzchenform

angewendet; ein Plätzchen wog etwa 0,14 *g*. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XIV (S. 329) zusammengestellt.

Die direkte Methode scheint bessere Werte zu geben.

2. Die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Natriumwolframat.

Fällt man Mercurofumarat und Mercurowolframat aus einer salpetersäurehaltigen Lösung zusammen aus, so sollte das Natriumwolframat, das bei Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat mittels Natriumchloridlösung entsteht und in der Analysenlösung mit enthalten ist, die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure als höchste Oxydationsstufe nicht stören. Jedoch lassen sich das Mercurowolframat und seine durch das Kochen entstandenen Zersetzungsprodukte sehr schwer filtrieren und auswaschen und schließen damit die quantitative Behandlung aus.

Will man nun die Fumarsäure in Gegenwart von Natriumwolframat bestimmen, so muß man das letztere vorher mittels Schwefelsäure als Wolframtrioxyd abscheiden.

Es wurden $^1/_2$ Millimol Fumarsäure und 1,0 *ccm* n-Natronlauge angewendet. Man löste das Natriumwolframat unter Zugabe von 4 *ccm* Wasser auf und setzte 5 *ccm* „Filtrat" zu, das wie folgt bereitet wurde. 50 *ccm* 10%ige $Na_2WO_4 . 2\,H_2O$-Lösung wurden mit 50 *ccm* 20%iger Schwefelsäure gemischt, zentrifugiert und filtriert. Das Filtrat enthält nur Spuren von Wolframat. Es handelt sich hier also eigentlich um die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und Spuren von Wolframat, und zwar in der Weise, daß der Einfluß der Adsorption ausgeschaltet wurde. Hätte man nämlich die Abscheidung des Wolframtrioxyds in Gegenwart von Fumarsäure und nicht in einer besonderen Lösung ausgeführt, so wäre ein Verlust an Fumarsäure infolge von Adsorption nicht zu vermeiden. Die Befunde sind in Tabelle XV zusammengestellt.

Tabelle XV.

Angewendet $C_4H_4O_4$ *g*	Na_2WO_4 *g*	Gefunden $C_4H_2O_4$ *g*	Fehler *g*	Fehler %
0,0580	Spuren	0,0579	— 0,0001	— 0,17
0,0580	Spuren	0,0584	+ 0,0004	+ 0,69
0,0580	Spuren	0,0583	+ 0,0003	+ 0,52

V. Übergang zur biochemischen Bestimmung.

Von den bereits behandelten Zusätzen sind im biochemischen Versuchssystem die Phosphate, die Schwefelsäure, etwas Wolframat und l-Äpfelsäure diejenigen, die außer der Fumarsäure in dem enteiweißten

Muskelsaft in jedem Falle anwesend sind. So wurde als Beispiel für die biochemische Anwendung der einfachste Fall: die Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart von l-Äpfelsäure in enteiweißtem Taubenbrustmuskelsaft gewählt.

Für diese Modellanalysen wurde der enteiweißte Muskelsaft wie folgt bereitet. 16 *g* des in der Latapi-Mühle gemahlenen Taubenbrustmuskels wurden in 44 *ccm* Phosphatmischung (4:1, p_H-Wert 7.4) und in 100 *ccm* destilliertem Wasser suspendiert und $^1/_2$ Stde. lang bei 37,5° bebrütet. Dann setzte man 20 *ccm* 20%ige Schwefelsäure und 20 *ccm* 10%ige $Na_2WO_4.2\,H_2O$-Lösung zu, zentrifugierte und filtrierte. Zur Bereitung der Analysenlösungen wendete man 50 *ccm* an.

Die erste Versuchsreihe bezieht sich auf den Einfluß des Zusatzes von Natronlauge. Angewendet wurden je $^1/_2$ Millimol Fumarsäure und $^3/_2$ Millimol l-Äpfelsäure, die mit 4,0 *ccm* n-Natronlauge neutralisiert und in 5 *ccm* Wasser gelöst, bezw. verdünnt wurden. Dieser Lösung setzte man 50 *ccm* enteiweißten Muskelsaft und 0, 1 und 2 Plätzchen von Natriumhydroxyd zu. Letztere entsprechen etwa 0, 0,14 und 0,28 *g* NaOH. Nach dem Einengen auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* wurde die Trennung der Fumarsäure in Form von Mercurofumarat vorgenommen und nach dessen Überführung in Natriumfumarat mittels Natriumchloridlösung die Fumarsäure halogenometrisch bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle XVI enthalten.

Tabelle XVI.

Angewendet $C_4H_4O_4$	Angewendet $C_4H_6O_5$	Gefunden $C_4H_4O_4$	Fehler	Fehler	NaOH
g	*g*	*g*	*g*	%	*g*
0,0580	0,2010	0,0579	— 0,0001	— 0,17	0
0,0580	0,2010	0,0572	— 0,0008	— 1,38	0,14
0,0580	0,2010	0,0552	— 0,0028	— 4,91	0,28

Der Niederschlag der ersten Bestimmung ist dunkel, der der zweiten grau und der der dritten weiß. Die dunkle Farbe und das Grau gehen beim Stehen im Eisschrank in hell über. Das Optimum ergibt die Bestimmung ohne NaOH-Zusatz.

Die letzte Versuchsreihe (Tab. XVII, S. 332) wurde in dieser Weise angestellt. Die Ausführung der Bestimmungen ist die gleiche, nur die Einwagen sind verschieden. Die Volumina der Analysenlösungen und der zugesetzten 0,1 n-Br- — n-KBr-Lösung entsprechen der in der früheren Arbeit aufgeführten Regel[1]). Aus diesem Grunde sind diese in der Tabelle XVII nicht zum Ausdruck gebracht.

[1]) Diese Ztschrft. **109**, 95 (1937).

Tabelle XVII.

Angewendet $C_4H_4O_4$ g	Angewendet $C_4H_6O_5$ g	Gefunden $C_4H_4O_4$ g	Fehler g	Fehler %
0,0239	0,083	0,0218	— 0,0021	— 8,79
0,0331	0,114	0,0316	— 0,0015	— 4,53
0,0412	0,142	0,0399	— 0,0013	— 3,16
0,0539	0,185	0,0542	+ 0,0003	+ 0,56
0,0632	0,220	0,0629	— 0,0003	— 0,47
0,0713	0,248	0,0708	— 0,0005	— 0,70
0,0826	0,286	0,0822	— 0,0004	— 0,49
0,0930	0,332	0,0925	— 0,0005	— 0,54

Der Bestimmungsfehler der Befunde oberhalb $^1/_2$ Millimol Einwage ist etwa 0,5%. Mit abnehmender Einwage wächst der Fehler rapid, was auf die für den Halbmikromaßstab nicht geeignete Arbeitsweise zurückzuführen ist. Es muß die Aufgabe einer besonderen Arbeit sein, bezüglich der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der angewendeten Apparatur das Richtige für Halbmikro- und Mikroverhältnisse zu finden.

VI. Trennungsvorschrift.

Über die Einzelheiten der halogenometrischen Bestimmung der Fumarsäure in wäßriger Lösung wurde bereits berichtet[1]). Hier handelt es sich nur um die Trennung der Fumarsäure von den begleitenden Verbindungen und die Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat.

Erforderliche Lösungen. Alle Lösungen sind nur annähernd auf die angegebene Konzentration eingestellt. Es sind erforderlich: eine verdünnte 10%ige Salpetersäure; eine 10%ige Mercuronitratlösung, welche 5% freie Salpetersäure enthält; eine verdünnte (5%ige) Salpetersäure und eine n-Natronlauge, die in 1 *l* noch 10 *ccm* n-Salzsäure enthält.

Erforderliche Glas- und Meßgeräte. Porzellanabdampfschalen von etwa 12 *cm* ⌀. Jenaer Bechergläser niedriger Form von 100 *ccm* Inhalt. Glasstäbe von 12 *cm* Länge. Analysentrichter von 5 *cm* ⌀. Meßcylinder von 10 und 15 *ccm* Inhalt.

Sonstiges Material. Filtrierpapier Schleicher und Schüll, Nr. 589, Blauband von 7 *cm* ⌀.

Fällung als Mercurofumarat. Ist das Volumen der zu analysierenden Lösung größer als 10 *ccm*, so wird sie in einer Porzellanabdampfschale auf dem Wasserbad auf dieses Volumen eingeengt. Man bringt dann in das Becherglas die Mischung von 15 *ccm* der 10%igen Salpetersäure und 15 *ccm* der Mercuronitratlösung und erhitzt sie zum Sieden. Nun setzt man der siedenden Mischung die (eingeengte) Analysenlösung quantitativ zu. Es wird unter Umrühren mit dem Glasstabe auf-

[1]) Diese Ztschrft. **109**, 95 (1937).

gekocht und der Niederschlag über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Man filtriert die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch das oben angegebene Filter, wäscht den Niederschlag zweimal mit je 10 *ccm* heißer, 5%iger Salpetersäure und zweimal mit kochendem Wasser aus, bezw. nach, wobei alle Waschwässer das Filter passieren müssen. Das Filter wäscht man einmal mit heißem Wasser nach. Bei dieser Behandlung soll wenig Niederschlag auf das Filter geraten.

Überführung des Mercurofumarats in Natriumfumarat. Man übergießt den in dem Becherglase befindlichen Niederschlag mit 10 *ccm* heißer n-Natronlauge und bringt auch das zerstückelte Filtrierpapier ins Becherglas hinein. Mit einem reinen Stück von diesem putzt man den Glasstab und die Wände ab. Man kocht auf und läßt das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stde. lang stehen. Man kocht nochmals auf und filtriert durch das angegebene Filter. Den Niederschlag und das zerstückelte Filtrierpapier wäscht man im Becherglase 3mal mit heißem Wasser aus; dann bringt man beide aufs Filter und wäscht so lange nach, bis das durchgelaufene Filtrat das für die halogenometrische Bestimmung vorgeschriebene Volumen erreicht hat. Als Filtrierkolben verwendet man Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stöpsel; in diesen Kolben wird auch die Bromierung der Fumarsäure vorgenommen.

Die vollständige Beschreibung des weiteren Vorgehens findet man in meiner ersten Abhandlung[1]).

VII. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart ihrer in der Biochemie häufigen Begleitverbindungen durch Trennung der Fumarsäure als Mercurofumarat und Überführung des letzteren in Natriumfumarat einheitlich durchzuführen ist. Das Mercurofumarat allein kann im allgemeinen nicht als Bestimmungsform dienen. Die Genauigkeit der Methode ist der Natur der Begleitverbindung gemäß verschieden. Die Ergebnisse sind für Einwagen von über $^1/_2$ Millimol Fumarsäure als abgeschlossen zu betrachten. Dagegen verlangt die Aufgabe, kleinere Mengen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können, noch weitere Untersuchungen. Diese sollen sich vor allem mit der Abtrennung der Fumarsäure beschäftigen, nachdem die Bestimmung kleiner Mengen Fumarsäure an sich keine Schwierigkeit verursacht.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung der Josiah Macy jr.-Stiftung, New York, ermöglicht. Ich kann es an dieser Stelle aber nicht unterlassen, Herrn Prof. A. Szent-Györgyi für sein Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Diese Ztschrft. **109**, 103 (1937).

Bromopotentiometrische Titration von Thallium mit Chloramin.

Von

C. del Fresno und A. Aguado.

[Eingegangen am 22. Mai 1937.]

Chloramin (Natrium-p-toluolsulfochloramin) verhält sich in wäßriger Lösung wie eine stabilisierte Natriumhypochloritlösung, deren Titer einige Zeit hindurch praktisch konstant bleibt. Deshalb kann man diese Lösung statt Brom- oder Jodlösungen als Titerflüssigkeit bei Oxydationsreaktionen benutzen, und tatsächlich ist sie schon bei der Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Eisen sowie von Ferrocyanid und Jodid benutzt worden, und zwar entweder auf rein volumetrischem[1]) oder auf potentiometrischem Wege[2]).

Kürzlich hat A. J. Berry[3]) eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Thallium entwickelt unter Benutzung von Chloraminlösung als Titrierflüssigkeit. Festes Chloramin wird in wäßriger Lösung wie folgt hydrolytisch gespalten:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2N{<}\end{matrix}\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH_2\end{matrix} + ClOH + NaOH.$$

Die in der zu titrierenden Lösung vorhandene Salzsäure und das Kaliumbromid reagieren mit den Hydrolysenprodukten des Chloramins in nachstehender Weise:

$$ClOH + ClH \longrightarrow Cl_2 + H_2O;\ Cl_2 + 2\,KBr \longrightarrow 2\,KCl + Br_2,$$

Das ThalliumI wird sodann durch das freigemachte Brom zu ThalliumIII oxydiert,

$$Br_2 + Tl^{\cdot} \longrightarrow 2\,Br' + Tl^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Nach diesem Reaktionsschema entspricht 1 Mol. Chloramin 1 Atom Thallium.

Die bromopotentiometrische Bestimmung des Thalliums wurde schon von E. Zintl und G. Rienäcker[4]) vorgeschlagen, indem Kaliumbromat und Salzsäure Verwendung fanden. Wir glaubten Interesse dafür voraussetzen zu dürfen, die Bromierung mit Chloramin und Kaliumbromid

---

[1]) A. Noll, Chem. Ztg. **48**, 845 (1924); vergl. diese Ztschrft. **67**, 411 (1925/26). — K. Böttger und W. Böttger, diese Ztschrft. **70**, 225 (1927). — E. Rupp, diese Ztschrft. **73**, 51 (1928). — E. Rupp und F. Lewy, diese Ztschrft. **77**, 1 (1929). — [2]) A. Mc Millan und W. Easton, Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 472 T (1927); vergl. diese Ztschrft. **81**, 467 (1930). — O. Tômicek und B. Sucharda, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 285 (1932). — [3]) Analyst **59**, 736 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 370 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 276 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 66 (1927).

in Gegenwart von Salzsäure zu untersuchen, und nach einigen Vorversuchen gewannen wir die Überzeugung, daß es möglich ist, auf diese Reaktion eine praktische Methode zur Bestimmung von Thallium zu gründen.

Das benutzte Chloramin war ein Handelspräparat der Firma Heyden, welches direkt — ohne Umkrystallisation oder etwaige Reinigung, die nach Tômicek[1]) nicht nötig sind — angewendet wurde. Es wurden 14 *g* des üblichen Handelspräparates mit destilliertem Wasser zum Liter gelöst. Diese Lösung wurde in einer braunen Glasflasche aufbewahrt. Ihr Titer wurde jodometrisch bestimmt. Zu 10 *ccm* der Lösung wurden ein Überschuß an Kaliumjodid und einige Tropfen konz. Salzsäure hinzugesetzt; das freigemachte Jod wurde mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Die Lösung war 0,096 n, und ihr Titer blieb während der Zeit der Durchführung der Versuche praktisch konstant.

Wir haben uns ferner eine etwa 0,1 n-Lösung von $TlNO_3$ hergestellt, indem wir von einem Schering-Kahlbaum-Präparat ausgingen. 2,66 *g* des Präparates wurden in 200 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; der Titer dieser Lösung wurde mit 0,1 n-Ferricyankaliumlösung bei alkalischer Reaktion potentiometrisch[2]) und nach der — etwas modifizierten — Methode von H. Baubigny[3]) gravimetrisch als Thalliumjodid bestimmt. Danach war die benutzte Lösung 0,097, bezw. 0,098 n.

Zu den potentiometrischen Messungen haben wir stets die Kompensationsmethode angewendet unter Benutzung eines Potentiometers (Ionometer) der Firma F. & M. Lautenschläger, München. Ein Platindraht tauchte in den zur Titration benutzten Glasbecher und bildete die Indikatorelektrode; als Vergleichselektrode benutzten wir eine Normal-Kalomelelektrode, deren Verbindung mit der Indikatorelektrode durch einen mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllten Heber erfolgte. In allen Fällen wurde von uns durch einen Elektromotor mechanisch gerührt; die Versuchstemperatur war 16—18° (Laboratoriumstemperatur). Beim Beginn und gegen Ende der Titration verlangsamte sich die Einstellung der Potentiale, und die Zusätze durften daher nur langsam erfolgen.

In Tab. I (S. 336) wurden die Resultate verschiedener Versuche zusammengestellt; die Tabellen II und III (S. 337) und Abb. 45 (S. 338) geben den Gang der Potentiale bei den Versuchen 7 und 11 zahlenmäßig und graphisch wieder.

---

[1]) A. Mc Millan und W. Easton, Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 472 T (1927); vergl. diese Ztschrft. **81**, 467 (1930). — O. Tômicek und B. Sucharda, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 285 (1932). — [2]) C. del Fresno und L. Valdés, Ztschrft. f. anorg. Chem. **183**, 258, 261 (1929); An. Soc. Espaň, Fis. Quim. **27**, 602 (1929). — [3]) Compt. rend. **113**, 544 (1891); vergl. diese Ztschrft. **58**, 281 (1919).

Tabelle I.

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung der Lösung				Normalität der Lösungen			Potentialsprung		Zugegebene Menge Chloramin-Lösung		Differenz
	$TlNO_3$-Lösung *ccm*	KBr-Lösung 10%ig *ccm*	Salzsäure *ccm*	Wasser *ccm*	$TlNO_3$-Lösung	Salzsäure	Chloramin-Lösung	von mV	bis mV	theoretisch *ccm*	verbraucht *ccm*	%
1	10	10	0,5	40	0,097	10	0,096	+ 453	+ 705	10,1	9,9	2,0
2	15	10	0,75	35	„	„	„	452	705	15,05	15,0	— 0,33
3	25	10	0,5	25	„	„	„	500	750	25,25	25,1	— 0,6
4	20	10	0,5	30	„	„	„	503	750	20,2	20,1	— 0,5
5	20	10	1	29	„	„	„	497	690	20,2	20,1	— 0,5
6	20	10	1	29	„	„	„	540	740	20,2	20,2	0
7	10	10	0,5	40	0,098	2	„	517	750	10,2	10,3	+ 1,0
8	10	10	1	39	„	„	„	496	750	10,2	10,2	0
9	10	10	2	38	„	„	„	507	745	10,2	10,2	0
10	10	10	3	37	„	„	„	472	740	10,2	10,1	— 1,0
11	10	10	5	35	„	„	„	482	715	10,2	10,2	0

Tabelle II.

Versuch Nr. 7:

10 *ccm* 0,098 n-$TlNO_3$-Lösung + 10 *ccm* 10%iger KBr-Lösung + 0,5 *ccm* 2 n-Salzsäure + 40 *ccm* Wasser, mit 0,098 n-Chloramin-Lösung titriert.

$t = 18°$.

Chloramin-Lösung (a) *ccm*	Millivolt gegen Normal-Kalomel-Elektrode (b)	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Chloramin-Lösung (a) *ccm*	Millivolt gegen Normal-Kalomel-Elektrode (b)	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	267		9,2	517	
0,2	444		9,4	517	
0,5	462		9,6	517	
1,0	474		9,8	517	
2,0	485		10,0	517	0
4,0	495		10,1	750	2330
6,0	512		11,0	785	39
8,0	513		13,0	785	
9,0	515		15,0	805	

Tabelle III.

Versuch Nr. 11:

10 *ccm* 0,098 n-$TlNO_3$-Lösung + 10 *ccm* 10%iger KBr-Lösung + 5 *ccm* 2 n-Salzsäure + 35 *ccm* Wasser, mit 0,098 n-Chloramin-Lösung titriert.

$t = 18°$.

Chloramin-Lösung (a) *ccm*	Millivolt gegen Normal-Kalomel-Elektrode (b)	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Chloramin-Lösung (a) *ccm*	Millivolt gegen Normal-Kalomel-Elektrode (b)	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	352		9,7	482	
0,2	415		9,9	482	
0,5	427		10,0	482	
1,0	435		10,1	482	0
2,0	445		10,2	715	2330
6,0	467		10,4	728	65
8,0	475		11,0	750	
9,0	480		12,0	770	
9,5	482		13,0	775	

Wie man sieht, ist die Titration von Thallosalzlösungen mit Chloramin in Gegenwart von Kaliumbromid und Salzsäure mit gutem Resultat durchzuführen, da die Differenzen zwischen dem theoretisch zu erwartenden

und dem praktisch beobachteten Verbrauch fast immer unter 1% liegen. Hinsichtlich des Einflusses der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist bei Zunahme der Acidität der Lösung eine Verschiebung der Titrationskurve nach unedleren Werten des Potentials (vergl. Abb. 45) zu beobachten.

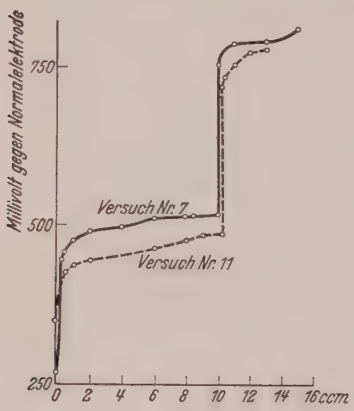


Abb. 45.

Die Ergebnisse dieser Arbeit waren schon im Mai 1936 zur Veröffentlichung zusammengestellt; diese hat sich aber aus äußeren Gründen bis jetzt verzögert.

Wir danken der Nationalen Stiftung für wissenschaftliche Forschungen, die uns bei dieser Arbeit unterstützt hat.

Oviedo (Spanien), Anorganisches Laboratorium der Universität, April 1937.

Über einige Verbesserungen in der Apparatur für die Zentigramm-Elementaranalyse.

Von

Boguslaw Bobrański.

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Lwów.

[Eingegangen am 31. Mai 1937.]

Seit der vor 8 Jahren zusammen mit E. Sucharda erfolgten ersten Veröffentlichung des Verfassers über die Zentigramm-Elementaranalyse[1]) haben die dort vorgeschlagenen Methoden manches Interesse erweckt, wie dies u. a. aus der Übersetzung der deutschen Veröffentlichung über die genannten Methoden[2]) in die englische Sprache durch George W. Ferguson[3]) hervorgeht; in diese ist auch die Mitteilung über einen neuen Apparat zur Absorption von Kohlensäure[4]) sowie die Arbeit des Verfassers über die Zentigramm-Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen[5]) aufgenommen worden.

Es scheint mir daher nicht unzweckmäßig zu sein, nachstehend einige Verbesserungen der Apparatur zur Bestimmung von Kohlenstoff

[1]) Roczn. Chem. 8, 290 (1928). — [2]) E. Sucharda und B. Bobrański, Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Sammlung Vieweg, Heft 94 (1929). — [3]) Eduard Sucharda and Ing. Boguslaw Bobrański, Semimicromethods for the Elementary Analysis of Organic Compounds (1936). — [4]) Chem. Ztg. **54**, 412 (1930). — [5]) Diese Ztschrft. **84**, 225 (1931).

und Wasserstoff sowie derjenigen zur Bestimmung von Stickstoff zu beschreiben, die zwar keine wesentlichen Abänderungen der Methode bedeuten, die sich aber in der Praxis als vorteilhaft erwiesen haben.

1. Die Zuleitung von Sauerstoff zu der Apparatur für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde bisher mit Hilfe des Präzisionsquetschhahnes von F. Pregl (Abb. 46) reguliert. Hierbei befindet sich der Gummischlauch, durch den der Sauerstoff strömt, zwischen der Unterlage und dem Hebel p. Die kleinste horizontale Verschiebung des Brettes, auf dem der Quetschhahn befestigt ist (wie dies z. B. beim Einschieben des Schiffchens in das Verbrennungrohr nicht zu vermeiden ist), verursacht eine Änderung der zugeführten Sauerstoffmenge,

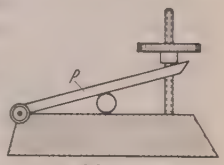


Abb. 46.

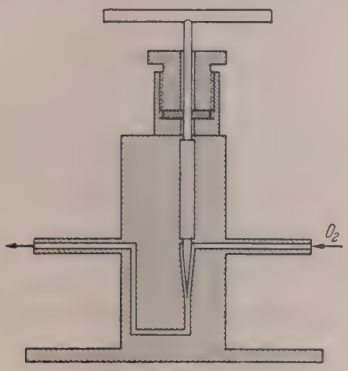


Abb. 47.

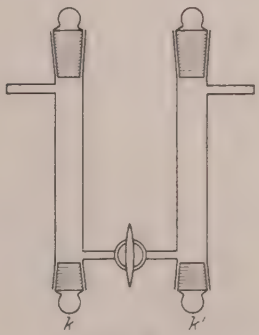


Abb. 48.

da dabei der Schlauch bald nach dem engeren, bald nach dem weiteren Teil der zwischen dem Hebel p und der Unterlage befindlichen Zone verschoben wird. Diese Unannehmlichkeit läßt sich leicht durch die Anwendung eines Präzisionsventils aus Metall, das nach dem bekannten Prinzip des Rossignolschen Ventils arbeitet (Abb. 47), umgehen.

2. Der Reinigungsapparat für Sauerstoff ist mit dem Regulierautomat mittels eines imprägnierten Gummischlauches verbunden, der als Bestandteil der Verbrennungsapparatur von um so besserer Beschaffenheit ist, je länger er sich im Gebrauch befindet. Bei der Neubeschickung des Reinigungsapparates war es bisher nötig, den Apparat vom Brett abzunehmen, wonach meistens die Anwendung eines neuen Schlauchstückes erforderlich war, da die in Frage kommende Sorte Gummi, die bei der Mikroelementaranalyse Verwendung findet, ziemlich brüchig ist. Es ist daher zweckmäßig, den Reinigungsapparat unten mit zwei Schliffstopfen k und k′ zu versehen (Abb. 48), die mit dem Kitt von

Krönig gedichtet werden und die das Neubeschicken des Apparates gestatten, ohne daß man ihn auseinandernehmen muß.

3. Der Apparat für die automatische Regulierung der Verbrennung enthält ein Zuleitungsröhrchen für Leuchtgas. Die Gestalt der Mündung dieses Röhrchens hat eine besondere Bedeutung für die Präzision der Regulierung der Höhe der „verbrennenden" Flamme. Anfangs[1]) wurde dieser Mündung die Gestalt eines schiefen Schlitzes gegeben. Dabei kam es aber manchmal vor, daß das Quecksilber beim Hochsteigen in die schlitzförmige Mündung hineingelangte, wodurch der Apparat untätig wurde. Um dem vorzubeugen, wurde das Gaszuleitungsröhrchen unten schräg abgeschliffen und seine Öffnung mit einem Filterchen aus gesintertem Glas geschlossen. Leider war die Herstellung solcher Glasfilterchen, die sich einmal durch genügende Durchlässigkeit und zum andern durch einheitliche Dichte auszeichnen müssen, recht umständlich. Ich habe nun gefunden, daß die Mündung vorteilhaft in Form einer capillaren Verengung ausgeführt wird, deren engster Querschnitt etwa 2 *mm* beträgt bei einer Öffnung von etwa 0,75 *mm*. Die Mündung wird hernach schräg abgeschliffen, wie dies Abb. 49 in vergrößerter Form zeigt, und zwar einmal unter einem Winkel von 30° (Linie a—a′) und dann unter einem Winkel von etwa 45° (Linie b—b′).

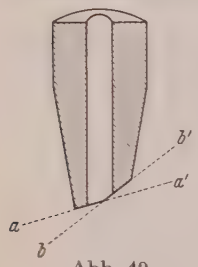


Abb. 49.

4. Die thermostatische Granate wird anstatt mit der speziell darzustellenden Petroleumfraktion einfacher mit Methylbenzoat (Siedepunkt 199°) gefüllt.

5. Bei der Bestimmung von Stickstoff wurde gefunden, daß manche Sorten Gummischlauch auch bei einer Wanddicke von 3 *mm* die Eigenschaft besitzen, das Kohlendioxyd nach außen hindurchzulassen, wobei dann Luft in das Innere des Schlauches hineindringt. Die Resultate fallen auf diese Weise viel zu hoch aus, und zwar beträgt der Unterschied 0,5—1%. Um den Nachweis zu erbringen, daß die Ursache der Überwerte wirklich das Hineindringen der Luft in das Innere des Schlauches ist, wurde der Verbrennungsapparat mit Kohlendioxyd vollständig gefüllt und hierauf der Hahn des Azotometers sowie der des Kippschen Apparates geschlossen. Nach Ablauf von 24 Stdn. wurden die Hähne geöffnet und die in dem Apparat enthaltenen Gase in das Azotometer geleitet. Die Menge des im Azotometer gesammelten Gases entsprach fast genau dem Inhalt des Schlauchstückes zwischen dem Kippschen Apparat und dem Verbrennungsrohr; es war also das Kohlendioxyd im Schlauch vollständig durch Luft ersetzt worden.

[1]) Roczn. Chem. 8, 290 (1928).

Um die genannten Überwerte zu vermeiden, verwende ich anstatt des Schlauchstückes und des Präzisionsquetschhahnes als Verbindung zwischen dem Kippschen Apparat und dem Verbrennungsrohr ein mit einem Hahn versehenes Capillarrohr, das sich auf der einen Seite dicht an das Mündungsrohr des Kippschen Apparates anschließt und mittels eines dickwandigen Schlauckstückes mit diesem verbunden ist, das an der anderen Seite aber mit dem im Verbrennungsrohr steckenden, Glaswolle enthaltenden Rohr zusammengelötet ist. Die Zuleitung von Kohlendioxyd wird also mittels dieses zweiten Hahnes reguliert.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Schleicher. O. Fuchs.

Literatur. A. Gatterer und J. Junkes, Atlas der Restlinien von 30 Elementen. 28 photographische Tafeln $30 \times 40\,cm$ nebst Begleittext und Wellenlängenverzeichnis. Specola Vaticana, Castel-Gandolfo-Italia 1937. Preis RM 50.—[1]).

Dem Bedürfnis des Analytikers werden heute ohne Zweifel die Tabellen der Analysenlinien von Walther Gerlach und Else Riedl mit 354 Linien für 57 Elemente gerecht; diese Linien sind auch in dem Atlas von F. Löwe (2. Aufl. 1936) berücksichtigt. So erscheint die Herausgabe eines neuen Atlanten zunächst nicht erforderlich.

Wenn sich gleichwohl A. Gatterer und J. Junkes zur Veröffentlichung ihrer Arbeiten um die Spektrallinien entschlossen haben, so ist dies damit begründet, daß sich ja das Auftreten und die Intensität der Linien mit den speziellen Anregungsbedingungen des Leuchtens weitgehend ändern und die Konstanten des Spektrographen und der Photoplatte in die Aufnahmen mit eingehen. In schwierigen Fällen, wie z. B. dem der Meteoritenanalyse, ist es doch auch erwünscht, über Spektralaufnahmen zu verfügen, die nach Dispersion und Auflösung die bisher erschienenen Atlanten übertreffen.

Hierzu aber war es nötig, bei der Herstellung der Spektrenaufnahmen die Anregungsbedingungen weit zu fassen, also sowohl den Bogen wie auch den Funken zu verwenden. Fernerhin lag es nahe, das viel verwendete und von den Verfassern neu bearbeitete Eisenspektrum als Hilfsspektrum heranzuziehen.

So ist ein Atlas der Spektren von 30 der gerade für die Meteoritenanalyse wichtigsten Elemente entstanden, der auf 28 Blatt vom Format $30 \times 40\,cm$ die Bogen- wie die Funkenspektren bringt, und zwar von

[1]) Die Auslieferung für Deutschland hat die Hirschwaldsche Buchhandlung, Berlin, übernommen.

5900—4340, von 4340—3800, von 4000—2750 und von 2750—2200 und für das sichtbare Gebiet von 8000—5800 ÅE.

Da weiterhin die Spektren mit dreifach verschiedener Belichtungszeit aufgenommen worden sind, liegen von 24 Elementen insgesamt 3, teils auch 4 Spektren in jeweils 3 Stufen der Linienintensität vor. Die zugehörige Wellenlängenskala ist nur in Hunderterstufen angegeben, dafür aber sind die wichtigsten Linien beschriftet, so daß es leicht möglich ist, an Hand dieser sowie der benachbarten Eisenlinien die Wellenlänge der unbeschrifteten festzustellen. Außerdem sind die Gerlach-Riedlschen Analysenlinien besonders hervorgehoben. Bei der gewählten großen Dispersion und Auflösung wie Trennschärfe, die stellenweise Hundertstel ÅE zu unterscheiden gestattet, ist es dann möglich, Störungslinien und Koinzidenzen zu erkennen, bezw. diese auf eigene Aufnahmen kleinerer Dispersion zu übertragen. Somit gibt der Atlas durch seine Anschaulichkeit eine gute Ergänzung der Analysenlinien. Dies gilt hier insbesondere für die linienreichen Spektren, also für die Untersuchungen von Stählen und Meteoriten.

Der Sammlung von Photokopien ist ein Begleittext und ein Wellenlängenverzeichnis beigefügt.

Ein Wort über die Bezeichnung „Restlinien". An sich ist die Vermeidung neuer Bezeichnungen wünschenswert; der Name „Restlinien" wurde gewählt, da die Bezeichnung „letzte Linien" als zu schleppend empfunden wurde. In Wirklichkeit bietet der Atlas aber auch mehr Linien als nur die „letzten", etwa nach de Gramont oder etwa nach Löwes Atlas; ihre Zahl ist auch größer als die der Analysenlinien von Gerlach und Riedl — es sind allein etwa 2000 Linien beschriftet! Ohne Zweifel aber ist die von den Genannten gewählte Bezeichnung „Analysenlinien" die einzig richtige, selbst dann, wenn sie sich ihrer Zahl nach derjenigen der „Hauptlinien" der Kayserschen Tabellen nähern. Hier geht es dem Analytiker mit den Linien genau so wie mit den Reaktionen: anfänglich verwendet er die bekanntesten und deutlichsten aus „Kurzen Anleitungen" und Lehrbüchern, später aus Handbüchern und schließlich aus speziellen und umfassenden Nachschlagewerken.

In diesem Sinne ist das Erscheinen des Atlanten sehr zu begrüßen, und es kann ihm eine weite Verbreitung gewünscht werden. Die photographische Ausführung ist hervorragend, einige Druckfehler stören nicht sonderlich. A. Schleicher.

Qualitative Analyse. Kationen. Ein neues Verfahren zur Entfernung der Phosphat-, Oxalat-, Fluor-, Silicat- und Fluorsilicat-Ionen aus der III. Gruppe (Ammoniak-Gruppe) der Kationen beschreibt S. Augusti[1]). Bekanntlich fallen die Erdalkalien in Gegenwart obiger Anionen beim Versetzen ihrer salzsauren Lösung mit Ammoniak weitgehend aus. Löst man den entstandenen Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure, so kann man in Gegenwart von viel Essigsäure und von

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 448 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3545 (1936).

neutralem Bleiacetat die störenden Säuren vollständig aus der heißen Lösung niederschlagen. Nach Filtration der Bleisalze verkocht man den größten Teil der Essigsäure und macht die Lösung stark salzsauer. Anschließend fällt der Verfasser den Überschuß an Blei-Ionen und einen Teil der Erdalkalien mit Schwefelsäure aus. Das Bleisulfat wird von den Sulfaten des Calciums, Strontiums und Bariums in bekannter Weise durch Ammoniumacetat getrennt. Das stark saure Hauptfiltrat wird nun mit Ammoniak zur Ausfällung der III. Gruppe weiter behandelt. (Silicat- und Fluorsilicat-Ionen liefern in größerer Konzentration mit Ammoniak Kieselsäure-Gel, das sich in Salzsäure nicht mehr völlig löst. Hierdurch wird die sichere Ausfällung der Bleisalze erschwert. O. F.)

V. Macri[1]) beschreibt folgendes Verfahren, das gestattet, die Alkalien neben anderen Metallen leicht aufzufinden: Den neutralen Wasserauszug der ursprünglichen Substanz versetzt man vorsichtig mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Hierbei fallen $Fe^{\cdots}$-, $Cr^{\cdots}$-Ionen und die Erdalkalien als unlösliche Verbindungen aus, während die Alkalien als wasserlösliche Salze mitgerissen werden sollen. Der Niederschlag wird filtriert und geglüht; beim Behandeln mit heißem Wasser gehen nur die Alkalien als Carbonate in Lösung. Anschließend kann man Lösung und Rückstand nach den üblichen Methoden analysieren.

Bei sehr vorsichtigem Glühen der Oxalate soll sogar das Ammonium-Ion aus dem verbleibenden Ammoniumcarbonat nachzuweisen sein.

A. F. Orlenko[2]) wendet die Elektrocapillar-Methode von S. I. Djatschkowski[3]) (Elektrolyse auf feuchtem Filterpapier zwischen Aluminiumelektroden bei 120 Volt) zur Auffindung der Kationen der „I. Untergruppe der IV. Gruppe" ($Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdots}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$) an. Das zur Elektrolyse dienende feuchte Filterpapier soll aschefrei sein. In der Nähe der Anode bringt man einige Tropfen der Untersuchungslösung an; unweit der negativen Elektrode setzt man der Reihe nach einige Kryställchen gelbes Blutlaugensalz (oder Pyrogallol und Natriumsulfit), Kaliumdichromat und Jodkalium auf das Papier. Bei Stromschluß reagiert das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion mit dem Kaliumferrocyanid oder mit dem Pyrogallol-Natriumsulfit-Gemisch; das $Bi^{\cdots}$-Ion bildet mit Kaliumdichromat orangegelbes Wismutyldichromat, während das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion als rotes Mercurijodid sich zu erkennen gibt.

Zum Cadmiumnachweis muß eine neue Probe der ursprünglichen Lösung verwendet werden. Das mit ihr befeuchtete Filterpapier wird mit 1—2%iger Salzsäure benetzt und der Elektrolyse unterworfen. Nach etwa 5 min sind Quecksilber, Wismut und Kupfer abgeschieden. Das $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion läßt sich jetzt in der Nähe der Anode gut durch Betupfen mit Ammoniumsulfid nachweisen.

Über Anwendungen des Formols (HCHO) zur Entfernung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze in der qualitativen und quanti-

[1]) Boll. Chim. Farm. **75**, 166 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1211 (1936). — [2]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **5** (67), 1091 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3546 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 344 (1937).

tativen Analyse[1]) berichtet A. Hemmeler[2]). Die Methoden beruhen darauf, daß aus Formaldehyd und dem alkalisch reagierenden und wirksamen Ammoniak neutrales, indifferentes Hexamethylentetramin gebildet wird:

$$6\,HCHO + 4\,NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O, \text{ bezw.}$$
$$6\,HCHO + 4\,NH_4R \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O + 4\,HR.$$

Hierdurch wird das für viele analytische Operationen notwendige und zeitraubende Verkochen des Ammoniaks oder das Abrauchen von Ammoniumsalzen umgangen.

Weiter wendet der Verfasser die Methode auf den Nachweis der „VI. Gruppe" ($Mg^{\cdot\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$) an. Zur Auffindung von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ versetzt man die meistens ammoniumsalzhaltige Lösung mit Formaldehyd im Überschuß und mit reiner Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Magnesium fällt als Hydroxyd, das nach Ansicht des Verfassers spezifischer ist als $MgNH_4PO_4$. Im Filtrat des Magnesiumhydroxyds findet man die Lithium- und Kalium-Ionen. Während das Lithium gut als Li_3PO_4 nachzuweisen ist, bereitet die Erkennung des Kaliums Schwierigkeiten, da die Anwesenheit des Hexamethylentetramins stört. Die Reagenzien: Weinsäure ($H_2C_4H_4O_6$) und Natriumwismutthiosulfat [$Na_3Bi(S_2O_3)_3$] kann man überhaupt nicht anwenden. Doch gelingt die Fällung mit $Na_3Co(NO_2)_6$ als gelbes Komplexsalz. Zum sicheren Nachweis behandelt man den gelben Niederschlag einige Zeit mit konz. Natronlauge und säuert die alkalische Lösung wieder mit Essigsäure an; hierbei bildet sich das reine Fischersche Salz $K_3Co(NO_2)_6$.

Zur Auffindung des Natrium-Ions versetzt man eine neue Probe der Lösung mit Formaldehyd und reiner Kalilauge, filtriert vom Magnesiumhydroxyd ab und weist das Natrium-Ion mit Kaliumhydropyroantimonat ($K_2H_2Sb_2O_7$) nach.

Um in einer Lösung die Alkalien ohne die übliche Abscheidung der anderen Metalle aufsuchen zu können, versetzt man die Flüssigkeit mit Formaldehyd und Baritwasser im Überschuß und kocht auf. Nach Filtration des Niederschlages beseitigt man den Rest der Barium-Ionen mit Ammoniumcarbonat und verfährt in der oben geschilderten Weise, um die Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen nachzuweisen.

Außerdem beschreibt der Verfasser[3]) die Zersetzung komplexer Ammoniakate durch Formaldehyd. Z. B. bildet sich aus $Ag(NH_3)_2Cl$ Chlorsilber, das durch Formaldehyd-Überschuß zu Silber reduziert wird. Die lasurblauen Kupferammoniakate liefern in Gegenwart von Formaldehyd mit Natronlauge Kupferhydroxyd. Aus den komplexen Ammoniakaten von Cadmium, Zink und Nickel fallen nach Zusatz von Formaldehyd und Alkalicarbonat die kohlensauren Salze jener Metalle aus, die beim Glühen glatt in die Oxyde übergeführt werden. Das tiefrote Komplex-Ion $[Co^{III}(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ wird durch Formaldehyd zu 2wertigem

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 362 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **25**, 610 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1030 (1936). — [3]) Annali Chim. Appl. **26**, 240 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2761 (1936).

Kobalt reduziert. Versetzt man die Lösung mit Natronlauge, so erhält man beim Arbeiten in der Kälte eine unvollständige Fällung von $Co(OH)_2$, die erst beim Erwärmen quantitativ wird. Nach Filtration kann man das Hydroxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt reduzieren.

Die Methode des Verfassers bietet den großen Vorteil, daß das lästige und zeitraubende Verkochen des Ammoniaks vermieden wird, wozu sehr oft ein überaus reichlicher Alkali-Überschuß notwendig ist.

Anionen. Einen Trennungsgang der Anionen beschreiben J. T. Dobbins und H. A. Ljung[1]). Sie unterscheiden sechs Gruppen, die mit bekannten Reagenzien gefällt und im wesentlichen durch Filtration getrennt werden. In die erste Gruppe gehören das Carbonat-, Oxalat-, Fluor-, Phosphat-, Arsenat-, Arsenit- und das Tartrat-Ion. Sie werden aus alkalischer Lösung als Calciumsalze niedergeschlagen.

Im Filtrat scheidet man als zweite Gruppe Sulfate und Chromate aus alkalischer Lösung mit Barium-Ionen ab.

Die dritte Gruppe enthält Bor-, Schwefelwasserstoff-, Cyanwasserstoff- sowie Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure; die entsprechenden Anionen werden aus alkalischer Lösung als Zinksalze abgetrennt.

In die vierte Gruppe gehören das Thiosulfat-, Rhodan-, Chlor-, Brom- und das Jod-Ion. Sie werden mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung erfaßt; an einer Ausscheidung von Ag_2S erkennt man leicht das Thiosulfat-Ion.

Die fünfte Gruppe umfaßt die Chlorsäure, die salpetrige Säure und die Essigsäure. Ihr Nachweis wird ohne Anwendung eines einzelnen Fällungsmittels durchgeführt.

Das Nitrat-Ion als sechste Gruppe wird in einer neuen Probe der ursprünglichen Flüssigkeit erkannt. Zuerst entfernt man störende Anionen als unlösliche Barium- und Silbersalze; dann engt man die hiervon getrennte Lösung unter Zusatz von Salmiak ein und weist das Nitrat-Ion auf bekannte Art mit Ferrosulfat nach. Das Chlorat-Ion, das diese Reaktion stört, wird vorher durch Natriumsulfit reduziert.

Die Trennung der ersten fünf Gruppen voneinander gelingt nur unter Einhalten gewisser p_H-Bereiche. Näheres findet man in der Originalarbeit.

L. Martini[2]) hält den Cl'-Nachweis als Chromylchlorid für unzuverlässig, wenn die Ursubstanz zugleich Fluor-Ionen enthält. Beim Destillieren mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure bildet sich neben Chromylchlorid auch flüchtiges Chromylfluorid (CrO_2F_2). Beide Gase liefern, in Natronlauge aufgefangen, das gelbe Chromat-Ion. Der Verfasser schlägt daher vor, das Fluor und das Chlor in der vorgelegten Flüssigkeit nachzuweisen. Man säuert mit Essigsäure an und prüft mit Bleiacetat auf Chromsäure; erst bei positivem Ausfall der Reaktion

[1]) Journ. chem. Education **12**, 586 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4040 (1936). — [2]) Annali Chim. Appl. **25**, 528 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3546 (1936).

weist man einerseits Fluor in essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid und andererseits Chlor in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat nach.

Enthält die ursprüngliche Substanz noch Br'-Ionen, so destilliert auch freies Brom in die Vorlage über. In diesem Fall enthält der Chlorsilber-Niederschlag noch Bromsilber, von dem er durch konz. Ammoniumcarbonatlösung getrennt werden kann.

In Gegenwart von Jod-Ion ist nach Ansicht des Verfassers die Chromylchloridprobe nicht sehr empfehlenswert, da die Joddämpfe stören.

O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

K. Fresenius. C. Mahr. H. Hölemann.

Über die Bestimmung von Chrom in Chromoxyd haben G. F. Smith, L. D. Mc Vickers und V. R. Sullivan[1]) berichtet. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde folgende Arbeitsweise für die Analyse von Chromoxyd mittels 72%iger Perchlorsäure festgelegt: 350 *mg* einer Mischung von reinem Chromoxyd und Soda mit annähernd 20% Cr_2O_3 löst man in 20 *ccm* 72%iger Perchlorsäure, erhitzt 15 min lang bis zum leichten Kochen, kühlt ab, indem man das Becherglas, das die Lösung enthält, 1 min lang auf eine kalte dicke Eisenplatte stellt und seinen Inhalt unmittelbar darauf mit kaltem Wasser zu 60 *ccm* auffüllt. Nun wird erneut 2 min lang gekocht, um das Chlor zu entfernen, sodann auf 300 *ccm* mit kaltem Wasser verdünnt und mit etwa 0,07 n-Ferrosulfatlösung potentiometrisch titriert. Der wesentliche Unterschied zwischen der beschriebenen Methode und der von H. H. Willard und R. C. Gibson[2]) besteht im raschen Kühlen der heißen Perchlorsäurelösung der Chromsäure. Dieser Wechsel im Verfahren beseitigt die im Original näher beschriebene Oxydationsumkehr des Chroms, welche der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist. Die Lösungen waren während der Titration hinsichtlich der Perchlorsäure annähernd 0,7 n; da für Vergleichstitrationen die Muster denselben Chromgehalt hatten, so ist die empirische Natur der potentiometrischen Bestimmung, wie sie von M. Eppley und W. C. Vosburgh[3]) gezeigt worden ist, ohne Wirkung. Außer der elektrometrischen Bestimmung des Endpunkts kann auch der o-Phenanthrolin-Ferrokomplex als Indikator benutzt werden. Die Verfasser schildern ferner ausführlich die Einzelmanipulationen, die Herstellung und Aufbewahrung der Lösungen sowie Erscheinungen bei der elektrometrischen Chrombestimmung in Mischsäuren, wobei Störungen durch Passivwerden der Platinelektroden aufgetreten sind.

K. Fresenius.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 369 T (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 88 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 283 (1933). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2148 (1922); vergl. diese Ztschrft. **92**, 284 (1933).

Bestimmung des Wismuts. Die Fällung als Phosphat[1]) ist bekannt als gute und bequeme Bestimmungsmethode für Wismut. Da die Angaben über den bei der Fällung des Wismutphosphates einzuhaltenden Säuregehalt der Lösung stark auseinandergehen, untersuchten W. C. Blasdale und W. C. Parle[2]) diese Methode erneut unter besonderer Berücksichtigung dieser Frage. Sie stellten fest, daß auch in 0,2 n-salpetersaurer Lösung die Fällung noch quantitativ ist und daß etwa ausgefallenes basisches Phosphat bei längerem Digerieren mit der sauren, phosphathaltigen Lösung in $BiPO_4$ übergeht. Eine zu hohe Konzentration an Phosphat ist zu vermeiden, da sonst eine Adsorption von Ammoniumphosphat eintreten kann. In diesem Falle kann jedoch das Ammoniumphosphat durch längeres Glühen bei 800° verflüchtigt werden. Nach der Vorschrift der beiden Verfasser neutralisiert man die Wismutsalzlösung, die kein Sulfat oder Chlorid enthalten darf, mit Ammoniak, bis eine leichte Trübung bestehen bleibt. Diese löst man in etwa 2 *ccm* konz. Salpetersäure auf und bringt das Volumen der Lösung auf 100 *ccm*. Die zum Sieden erhitzte Lösung versetzt man langsam im Verlauf von etwa 3 min mit 50 *ccm* einer ebenfalls kochenden 0,2 m-Ammoniumphosphatlösung $[(NH_4)_2HPO_4]$, läßt absitzen und hält die Lösung etwa 1 Stde. lang auf 80°. Man filtriert heiß ab, wäscht einige Male mit heißem, dann mit kaltem Wasser und glüht den Niederschlag bei dunkler Rotglut. Auch in Gegenwart von Magnesium, Zink, Kupfer und Cadmium wurden auf diese Weise gute Wismutwerte erhalten, während die Gegenwart größerer Mengen von Cadmium etwas höhere Auswagen verursachte. In Anwesenheit von Blei ist Wismut nicht nach dieser Methode zu bestimmen.

Nach einem Vorschlag von L. Kieft und G. C. Chandlee[3]) kann Wismut in 3% Salpetersäure enthaltender Lösung mittels Gallussäure gefällt und dadurch von Blei, Cadmium, Kupfer, Zink, Aluminium, Chrom, Eisen, Nickel, den Erdalkalien und den Alkalien getrennt werden. Nicht zu trennen ist Wismut nach dieser Methode von Antimon, Quecksilber, Zinn und Silber. Zur Wismutbestimmung erhitzt man die Lösung der Nitrate auf 70°, fügt 50 *ccm* einer 2%igen Gallussäurelösung hinzu und rührt 1 min lang aus. Nach dem Erkalten gibt man durch ein Filter, wäscht dekantierend mit 150 *ccm* Waschflüssigkeit, die 2 *g* Gallussäure und 3 *g* Ammoniumnitrat enthält, bringt nun das Filter in das Fällungsgefäß zurück, löst den Niederschlag in 20 *ccm* Salpetersäure auf, filtriert ab und wäscht den Filterbrei mit 200 *ccm* 5%iger Salpetersäure aus. Nun muß man vollkommen zur Trockne eindampfen, um alle Gallussäure und ihre Oxydationsprodukte zu zerstören, worauf man nach dem Aufnehmen mit Salpetersäure mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat das Wismut als basisches Carbonat ausfällt. Bei Gegenwart der anderen Schwermetalle ist die Fällung als Gallat zu wiederholen. Dadurch wird die Methode sehr langwierig und dürfte infolgedessen gegenüber der im Prinzip ähnlichen,

[1]) L. Moser, diese Ztschrft. **45**, 19 (1906). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 352 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 392 (1936).

aber viel einfacheren Fällung mittels Pyrogallols nach F. Feigl[1]) kaum Bedeutung haben. C. Mahr.

Trennung des Aluminiums von Zink, Beryllium und Magnesium. Die von J. T. Dobbins und J. P. Sanders[2]) empfohlene Fällung des Aluminiums als Lithiumaluminat benutzen F. H. Fish und J. M. Smith[3]) zur Trennung des Aluminiums vom Zink, indem sie das Zink mit Ammoniumacetat in Lösung halten. Im Filtrat kann das Zink als Phosphat gefällt werden. Die Methode ist nach den Angaben der Autoren dann zuverlässig, wenn man die Aluminiumfällung 2mal wiederholt und ferner darauf achtet, daß das Gewicht des Lithiumaluminat-Niederschlages 0,1 *g* nicht überschreitet. Zur Bestimmung versetzt man die auf etwa 100 *ccm* aufgefüllte Lösung mit einem Überschuß von Lithiumchloridlösung, einigen Tropfen Phenolphthalein und 5 *g* festem Ammoniumacetat. Nun gibt man unter ständigem Rühren so lange tropfenweise verdünntes Ammoniak zu, bis eine schwache Rosafärbung auftritt. Man läßt den flockigen Niederschlag 10 min lang absitzen, filtriert ab und wäscht ihn mit einer 2%igen Ammoniumacetatlösung aus. Der Niederschlag wird mit einer möglichst geringen Menge heißer verdünnter Salpetersäure vom Filter gelöst, das Filter wird mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, schließlich durchstoßen und vollständig abgespült. (Da sich Aluminiumsalze bekanntlich nur schwer aus Filtern auswaschen lassen, wäre es besser, die zweite Filtration durch das schon einmal gebrauchte Filter vorzunehmen. Die von Fish und Smith gelegentlich erhaltenen Minderbefunde von 0,8 *mg* Al von der Einwage von 40 *mg* Al sind vielleicht hierauf zurückzuführen. C. M.) Zur Lösung gibt man nun wieder 5 *g* Ammoniumacetat, etwas Phenolphthalein und 3 *ccm* der 10%igen Lithiumchloridlösung und wiederholt die Fällung in der beschriebenen Weise. Man löst nun nochmals auf, fällt wieder aus, wäscht zuletzt mit destilliertem Wasser nach, glüht den Niederschlag bei 900 bis 950° zu $2\,Li_2O.5\,Al_2O_3$ und berechnet daraus mittels des Faktors 0,4740 das Aluminium.

J. Dewar untersuchte in Gemeinschaft mit P. A. Gardiner[4]) erneut die von H. T. S. Britton[5]) abgeänderte alte Gmelinsche Trennungsmethode für Aluminium und Beryllium, die auf der Hydrolyse der Alkaliberyllate beruht. Zu etwa 50 *ccm* einer Aluminium- und Berylliumsulfat enthaltenden Lösung setzt man so lange 6 n-Natriumhydroxydlösung zu, bis der zuerst ausfallende Niederschlag sich gerade wieder löst. Man verdünnt nun auf 400 *ccm*, erhitzt zum Sieden und läßt 2—3 min lang kochen. Dabei scheidet sich das Berylliumhydroxyd aus. Man filtriert nun durch ein in einem Heißwassertrichter befindliches gehärtetes Filter ab, wäscht aus und glüht zu BeO. Im Filtrat fällt man nach dem Ansäuern das Aluminium mittels Ammoniaks. Die Trennung gibt nur dann befriedigende Werte, wenn kein großer Überschuß an Aluminium vorhanden ist; andernfalls setzt man von einer Berylliumlösung bekannten

[1]) Diese Ztschrft. **65**, 448 (1924/25). — [2]) Vergl. diese **Ztschrft. 90**, 46 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 349 (1936). — [4]) Analyst **61**, 536 (1936). — [5]) Analyst **46**, 359, 437 (1921); **47**, 50 (1922).

Gehaltes so viel zu, daß ungefähr gleiche Mengen an Aluminium und Beryllium vorhanden sind, und trennt nun in der beschriebenen Weise. Es dürfte nicht leicht sein, durch einmalige Fällung eine quantitative Trennung zu erreichen; außerdem werden die Hydroxydniederschläge nur schwer alkalifrei zu waschen sein. Auf jeden Fall wird es sicherer sein, das Aluminium in der von I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[1]) angegebenen Weise mittels Oxychinolins zu fällen. Den gleichen Vorschlag macht auch neuerdings wieder H. B. Knowles[2]). Zur Trennung des Aluminiums vom Beryllium und Magnesium fällt dieser Aluminium, Eisen, Titan und Zirkon aus saurer Lösung 2mal mit Oxin, dann im Filtrat das Beryllium als $Be(OH)_2$[3]) und schließlich das Magnesium. Ferner empfiehlt der Verfasser, das Aluminiumoxychinolinat zu lösen und das Aluminium 2mal mit Ammoniak zu fällen, da bekanntlich die Aluminiumwerte infolge von Adsorption des Oxins häufig etwas hoch ausfallen. Über eine Abänderung der von L. Moser und M. Nießner[4]) ausgearbeiteten Methode der Aluminium- und Eisentrennung vom Beryllium mittels Tannins berichtet J. A. Tschernichow[5]). Er gießt die Lösung, deren freie Säure abgestumpft worden ist, in eine Lösung von Ammoniumacetat und Tannin ein. Dadurch soll eine quantitative Ausfällung der Eisen- und Aluminiumverbindungen ohne merkliche Adsorption von Beryllium erreicht werden. C. Mahr.

Nachweis und Bestimmung der Halogene. Eine Untersuchung von I. Roberts[6]) zeigt, daß die Titration von Chlorid mit Quecksilber II-nitrat und Diphenylcarbazid als Indikator[7]) nur in einem ganz bestimmten p_H-Bereich der Lösung genaue Ergebnisse liefert. Deshalb empfiehlt der Verfasser, stets in einer Lösung mit genau bekanntem Säuregehalt zu titrieren und vor allem darauf zu achten, daß die Mercurinitratlösung möglichst wenig freie Säure enthält. Zu diesem Zweck stellt man sich aus zweimal gefälltem, alkalifrei gewaschenem und über Phosphorpentoxyd getrocknetem Quecksilberoxyd, das man abwägt und mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Salpetersäure unter dauerndem Schütteln auflöst, eine 0,1 n-Mercurinitratlösung her, die nicht mehr als 0,01 n an freier Salpetersäure ist. Wenn die zu titrierende Chloridlösung sauer reagiert, neutralisiert man sie zuerst mit Natronlauge. Die erforderliche Menge Base gibt man zu einer zweiten Probe, die bereits mit 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von Diphenylcarbazid in 95%igem Äthylalkohol versetzt worden ist. Die Lösung färbt sich dadurch orange. Nun fügt man 5 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure hinzu und füllt soweit mit Wasser auf, daß die austitrierte Lösung etwa 80—100 *ccm* beträgt. Titriert man jetzt mit der 0,1 n-Mercuri-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 209 (1930). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **15**, Nr. 813, 87 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 128 (1936). — [3]) Siehe L. Fresenius und M. Frommes, diese Ztschrft. **93**, 275 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 274 (1932). — [5]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 (russ.) **2**, Nr. 2, 338 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3573 (1936). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 365 (1936). — [7]) J. V. Dubský und J. Trtílek, diese Ztschrft. **93**, 345 (1933).

nitratlösung, so tritt bereits etwa 5 Tropfen vor dem Endpunkt eine rosaviolette Färbung auf. Im Endpunkt schlägt jedoch die Farbe scharf von Hellviolett nach Dunkelblauviolett um. In einer Blindprobe, die ebenfalls 4 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure enthält, bestimmt man die Menge Mercurinitratlösung, die nötig ist, um den gleichen Farbton zu erzielen, und zieht diesen Befund von der verbrauchten Menge ab. Für den Fall, daß man nur 0,025 n-Mercurinitratlösung verwendet, empfiehlt es sich, die Neutralisation in Gegenwart von Bromphenolblau vorzunehmen, dann 4 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure und so viel Wasser hinzuzufügen, daß das Gesamtvolumen nach Beendigung der Titration 65 ± 10 *ccm* beträgt, und nun bis zum Auftreten einer Rosafärbung zu titrieren, die mit einer ebenfalls Bromphenolblau enthaltenden Blindprobe zu vergleichen ist.

Eine von W. Autenrieth[1]) angegebene Reaktion, nämlich die Entfärbung von Indigolösung durch gleichzeitig anwesendes Sulfit und Chlorat, kann nach I. M. Korenman[2]) zu einem empfindlichen Nachweis von Chlorat, Bromat oder Sulfit benutzt werden. Zu 2 *ccm* der neutralen oder sauren Chloratlösung werden 0,5 *ccm* gesättigter Natriumsulfitlösung, 3—4 Tropfen einer etwa 0,02%igen wäßrigen Indigocarminlösung und 1 *ccm* 3 n-Salzsäure zugegeben. Bei Gegenwart von Chlorat oder Bromat verschwindet die Blaufärbung rasch, während sie im Blindversuch bestehen bleibt. Die auch auf einer Tüpfelplatte mit einzelnen Tropfen der Reagenzien durchführbare Reaktion besitzt eine Erfassungsgrenze von 0,4 γ $KClO_3$ oder 0,66 γ $KBrO_3$ in 2 *ccm* Lösung. Permanganat und Hypochlorit entfärben Indigocarmin auch ohne Anwesenheit von Sulfit; Kaliumferricyanid und Jodat bewirken Grünfärbung, doch gelingt es trotzdem, 0,2% Gehalt an Bromat oder Chlorat im Kaliumjodat noch nachzuweisen. Umgekehrt kann man in 2 *ccm* mit dieser Reaktion SO_2 bis herab zu 2,5 γ nachweisen, wenn man eine Sulfitlösung mit 0,5 *ccm* gesättigter Kaliumchloratlösung, dann mit 1 *ccm* 3 n-Salzsäure versetzt und nun Indigocarminlösung zufügt.

Zur Bestimmung von Chloraten, Bromaten und Jodaten reduziert P. G. Popow[3]) je 10 *ccm* der Halogenatlösung, die für Chlorat mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:2), für Bromat, bezw. Jodat mit 10 *ccm* 7 n-, bezw. 4 n-Schwefelsäure versetzt worden ist, dadurch, daß er sie in einem Scheidetrichter 3 min (bei Chloraten 10 min) lang mit flüssigem Zinkamalgam schüttelt und die gebildeten Halogenide nach Ablassen des Amalgams nach J. Volhard titriert. An Stelle von Zinkamalgam kann man auch[4]) 150 *g* Woodsches Metall benutzen, wenn man bei 70° arbeitet.

Beim Nachweis des Broms mittels der bekannten Reaktion von G. Denigès und L. Chelle[5]) (fuchsinschweflige Säure) ist nach L. Chelle[6]) stets darauf zu achten, daß die verwendete Salzsäure wirklich bromfrei ist. Der Verfasser fand auch in reiner Salzsäure häufig noch

[1]) Die Auffindung der Gifte, S. 295 (1923). — [2]) Mikrochemie **20**, 225 (1936). — [3]) Ukrain. chem. Journ. **10**, 413 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4947 (1936). — [4]) P. G. Popow, Ukrain. chem. Journ. **10**, 428 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4947 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 457, 607 (1913). — [6]) Ann. falsific. **29**, 229 (1936).

nachweisbare Brommengen. Bezüglich der von I. M. Korenman[1]) empfohlenen Reaktion zum Nachweis der Bromate, die auf der Entfärbung von Methylorange beruht, äußert Fr. L. Hahn[2]) das Bedenken, daß auch andere Oxydationsmittel unter Umständen Bromat vortäuschen könnten. Er empfiehlt die Fluoresceinprobe[3]), weil bei ihr das entstandene Brom spezifisch nachgewiesen wird. Zur Durchführung der Reaktion versetzt man 1 *ccm* der auf Bromat zu prüfenden Lösung mit 0,1 *ccm* Fluoresceinlösung (eine Lösung von 0,1 *g* Fluorescein in 5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge wird zum Liter aufgefüllt), fügt eine Spatelspitze fester Oxalsäure hinzu, erwärmt bis zum Sieden, kühlt ab und versetzt unter Schütteln mit 1—3 Tropfen einer 0,1 m-Chloraminlösung. Macht man nun alkalisch, so ist die Braunfärbung gegenüber einer Blindprobe noch beim Vorliegen von 2 γ Bromat sehr deutlich. Ohne diesen nachträglichen Chloraminzusatz ist die Reaktion viel weniger empfindlich. (Allerdings bewirkt der Chloraminzusatz, daß nicht nur Bromate, sondern auch Bromide in Reaktion treten. Die Spezifität wird dadurch also eingeschränkt. C. M.) Will man Bromat im Kaliumbromid nachweisen, so unterläßt man den Chloraminzusatz. In diesem Falle erlaubt die Reaktion, 0,1 γ Bromat in 1 *g* Bromid nachzuweisen.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Jodid in Gegenwart großer Mengen anderer Salze geschieht am besten dadurch, daß man das Jodid nach dem Verfahren von Th. v. Fellenberg[4]) mit Alkohol auszieht. Um Jodat auf diese Weise isolieren zu können, muß man es vorher zum Jodid reduzieren. Gegenüber der üblichen Reduktion mit Sulfit in saurer Lösung hat die von R. H. Hamilton[5]) vorgeschlagene Reduktion mit Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung den Vorteil, daß hierbei nicht so viel Fremdsalz in der Lösung neu entsteht, wie es sonst der Fall ist, wenn die saure Lösung neutralisiert werden muß. Ferner schlägt R. H. Hamilton vor, nicht bis zur Abscheidung von festem Kaliumcarbonat einzudampfen, wie es die ursprüngliche Fellenbergsche Arbeitsweise vorsieht, sondern das Jodid aus einer klaren, gesättigten Kaliumcarbonatlösung mit 94%igem Alkohol auszuziehen. Dabei dürfen die alkalischen Lösungen vor der Extraktion nicht in Porzellangefäßen gekocht werden, da sonst die Extraktion durch die gelöste Kieselsäure gestört wird. Man setzt zwecks Ausführung der Jodbestimmung zur Carbonatlösung Hydrazinhydrat hinzu, um alles Jodat zu reduzieren. Dann wird über kleiner Flamme zur Trockne gebracht, um den Hydrazinüberschuß zu vertreiben. Man löst nun zu einer gesättigten Lösung auf, schüttelt mit Alkohol von 92 Volumprozent gründlich aus, pipettiert die alkoholische Lösung ab und wiederholt das Ausschütteln ein zweites Mal. In den alkoholischen Auszügen wird das Jodid nach den Vorschriften von J. F. Reith[6]) bestimmt. Hamilton hat beobachtet, daß Fluoride

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 269 (1935). — [2]) Mikrochemie **20**, 236 (1936). — [3]) Fr. L. Hahn, Mikrochemie **17**, 222 (1935), dort muß es anstatt „5 *g* Fluorescein" heißen „0,1 *g* Fluorescein"; vergl. diese Ztschrft. **108**, 39 (1937). — [4]) Biochem. Ztschrft. **139**, 391 (1923); vergl. diese Ztschrft. **97**, 156 (1934). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1592 (1936). — [6]) Biochem. Ztschrft. **216**, 249 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 431 (1930).

die Wiederoxydation des titrierten Jods begünstigen; bei raschem Arbeiten nach der einschlägigen Vorschrift entstehen jedoch dadurch keine Fehler. C. Mahr.

Selen. Fast gleichzeitig mit Raluca Ripan-Tilici[1]), die vorgeschlagen hat, die Selenatlösung mit Bleinitrat zu fällen und das Selen als Bleiselenat zu bestimmen, hat P. Spacu[2]) ein sehr ähnliches Verfahren veröffentlicht. In einer Auseinandersetzung, die sich über die Frage der Erstveröffentlichung erhoben hat[3]), weist P. Spacu mit Nachdruck auf die Unterschiede der beiden Arbeitsweisen hin und nimmt für die seinige eine größere Zuverlässigkeit in Anspruch. Nach P. Spacu soll man neutrales Bleiacetat für die Fällung benutzen, weil nach seinen Erfahrungen Bleiselenat in Salpetersäure etwas löslich ist. Frau Ripan-Tilici fällt dagegen in saurer Lösung mit Bleinitrat. Zum Auswaschen des Niederschlages darf nach P. Spacu nur eine Waschflüssigkeit mit 5% Alkohol benutzt werden, weil bei einem höheren Alkoholgehalt überschüssiges Bleisalz mitgefällt wird. Frau Ripan-Tilici benutzt 30%igen Alkohol. Die guten Ergebnisse von Frau Ripan-Tilici erklärt P. Spacu dadurch, daß sich die Fehler ausgleichen sollen.

Um Selen in Schwefel zu bestimmen, schlägt H. Lindhe[4]) vor, eine Probe von 1—10 *g* je nach dem Selengehalt in rauchender Salpetersäure zu lösen, dann mit Schwefelsäure abzurauchen, das Becherglas mit Wasser nachzuspülen und nochmals bis zum Auftreten der Schwefelsäurenebel zu erhitzen. Nachdem die Salpetersäure restlos entfernt ist, spült man mit konz. Schwefelsäure in ein verschließbares Meßglas und bringt auf ein Volumen von 20 *ccm* bei einer Einwage von 1 *g* Schwefel, von 50 *ccm* bei einer Einwage von 10 *g*. Nachdem man 10—50 *mg* Kodeinphosphat zugesetzt hat, kann man größere Mengen Selen an dem Auftreten einer grünen Färbung erkennen, die allmählich in Blau übergeht. Sind geringe Mengen Selen zugegen, so tritt die blaue Färbung sofort auf. Diese Färbungen werden colorimetrisch ausgewertet gegenüber solchen, die mit jodometrisch eingestellten, bekannten Selenlösungen erhalten werden. Wenn Selen im Schwefel organischer Verbindungen festzustellen ist, muß man mehrmals mit Salpetersäure oxydieren, falls der Schwefelgehalt mehr als 0,5% beträgt. Die Oxydation ist vollständig, wenn die Lösung nicht mehr braun gefärbt ist. Dreiwertiges Eisen in einer Menge bis 1% stört nicht; Arsen und Tellur können etwa bis zum Zehnfachen der vorhandenen Selenmenge zugegen sein.

W. C. Coleman und C. R. Mc Crosky[5]) bestimmen Selen in Stahl, indem sie die Probe in Salzsäure lösen und das Selen volumetrisch oder gravimetrisch ähnlich wie G. G. Marvin und W. C. Schumb[6]) ermitteln. Man kann das Selen nach zwei verschiedenen Verfahren abtrennen. Beim ersten wird die Probe in einen Erlenmeyerkolben mit

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 343 (1935). [2]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 159 (1936). [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 881 (1936). [4]) IV A 1936, S. 42; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 824 (1936). [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 196 (1936). [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 109 (1936); vergl. diese Ztschrft. **109**, 128 (1937).

einem eingeschliffenen Gasableitungsrohr gebracht, der mit zwei hintereinander geschalteten Vorlagen (mit doppelt durchbohrten Stopfen als Verschluß) verbunden ist. In den Lösekolben gibt man Salzsäure und eine Jod-Jodkaliumlösung. Die erste Vorlage enthält wieder Jod-Jodkaliumlösung, die zweite destilliertes Wasser, um den Gegendruck zu erhohen. Nachdem man den Apparat zusammengesetzt hat, erhitzt man so lange, bis die Lösung im Erlenmeyerkolben auf 25—30 *ccm* eingeengt ist. Dann filtriert man das Selen aus diesem Kolben, dem Überleitungsrohr und der ersten Vorlage in einen Goochtiegel, den man mit Papierbrei beschickt hat. Der Niederschlag ist verunreinigt mit Eisen-, Nickel- und Siliciumverbindungen. Man bringt daher den Niederschlag wieder in den zum Lösen benutzten Kolben, löst mit Brom-Salzsäure [1 *ccm* Brom auf 100 *ccm* Salzsäure (D 1,12)], von der man allmählich so viel zugibt, daß die Bromfarbe bleibt. Man vertreibt das Brom, indem man am Rückflußkuhler erhitzt, verdünnt mit Wasser und reduziert die letzten Reste Brom dadurch, daß man mit 1 *ccm* alkoholischer Acetanilidlösung versetzt. Man fugt 20 *ccm* 2,5%ige Natriumfluoridlösung und Starke hinzu, kühlt auf 20° ab, verdünnt und titriert mit 0,02 n-Jod- und 0,02 n-Thiosulfatlösung. Das zweite Verfahren beruht darauf, daß man das Selen nach F. A. Gooch und A. W. Peirce[1]) als Selentetrabromid abdestilliert, zum Element reduziert und so zur Wägung bringt. Zum Destillieren dient ein Kolben, der einen eingeschliffenen Aufsatz mit einem bis zum Boden reichenden Fülltrichter und Ableitungsrohr trägt. An das Ableitungsrohr schließt sich mittels Schliffs ein Kühler an. Man bringt etwa 5 *g* Stahl in den Kolben, löst in 50 *ccm* Salzsäure (D 1,18) und destilliert ab in eine Vorlage, die mit 20 *ccm* gesättigtem Bromwasser und 30 *ccm* Wasser beschickt ist. Dann saugt man Luft durch und füllt wieder 0,5 *ccm* Brom und 10 *ccm* Bromwasserstoffsäure (D 1,49) in den Lösekolben nach. Man destilliert ab und wiederholt diese Arbeiten noch zweimal. Sodann filtriert man das Destillat und leitet anschließend Schwefeldioxyd ein, um das Brom zu reduzieren. Man fällt das Selen aus, indem man 2 *ccm* einer 25%igen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zugibt, und läßt nun das Ganze über Nacht heiß stehen. Das ausgeschiedene Selen wird in einen Asbest-Gooch-Tiegel abfiltriert, mit warmem Wasser und mit Alkohol ausgewaschen, damit man bei niedriger Temperatur (80°) trocknen kann und Oxydation vermeidet. Das erste Verfahren erspart Zeit und ist fast ebenso genau wie das zweite. Durch Blindversuche konnten die Verfasser zeigen, daß die Gegenwart von Eisen nicht stört, wenn man Natriumfluorid zusetzt. Damit kein kolloidales Selen bei der Filtration verloren geht, raten Coleman und Mc Crosky dringend an, diese Niederschläge mit Papierbrei zu erhitzen; erst dann liefern die bekannten gewichts- und maßanalytischen Verfahren der Selenbestimmung sehr genaue Ergebnisse.

W. Hirsch, H. Wiegand und A. Dietzel[2]) haben Verfahren ausgearbeitet, um die verschiedenen Oxydationsstufen des Selens in an

[1]) Americ. Journ. Science [4] **1**, 181 (1896); vergl. diese Ztschrft. **50**, 521 (1911). — [2]) Sprechsaal f. Keramik, Glas, Email **68**, 373 (1935).

Eisenoxyd armen Alkali-Kalk-Gläsern zu bestimmen. Diese Verfahren lassen sich nicht anwenden, wenn Eisen, Arsen oder Antimon zugegen ist. Sie sind für bestimmte Spezialgläser brauchbar (nicht für die gewöhnlichen Handelsgläser!), falls der Selengehalt zwischen 0,001 und 0,1% beträgt, d. h. falls eine Menge von 0,01—1 *mg* Selen vorliegt bei einer Einwage von 1—2 *g*. Die Verfasser arbeiten möglichst darauf hin, das jodometrische Verfahren von J. F. Norris und H. Fay[1]) anzuwenden. Um Selen in der Selenitstufe zu ermitteln, setzt man es mit Jod-Ionen um, wobei das Selen in elementarer Form ausgeschieden und die entsprechende Menge Jod frei wird. Selensäure kann mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden. Man bestimmt dabei entweder die Selenit-Stufe oder das freiwerdende Chlor. Das letztere Verfahren liefert bei höheren Selengehalten zu niedrige Werte, eignet sich aber für Proben mit geringen Selenmengen. Wenn man die Gläser mit Flußsäure aufgeschlossen hat, erhitzt man die erhaltene Lösung am zweckmäßigsten in einem Quarzkolben mit Rückflußkühler, bis alles Chlor entfernt ist. Selensäure und selenige Säure kann man nebeneinander bestimmen, indem man jodometrisch einmal den ursprünglichen Gehalt an vierwertigem Selen feststellt und in einer zweiten Probe das gesamte vierwertige Selen ermittelt, nachdem man die Selensäure bis zu dieser Stufe reduziert hat. Elementares Selen läßt sich mit Brom zu seleniger Säure oxydieren und dann jodometrisch erfassen. Elementares Selen wird neben Seleniten bestimmt, indem man einerseits das vierwertige Selen jodometrisch ermittelt und andererseits den Gesamtgehalt an Selen ebenso feststellt, nachdem man mit Brom oxydiert hat. Freies Selen kommt praktisch niemals neben Selenaten vor. Um Selenwasserstoff, bezw. Selenide, quantitativ zu bestimmen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder oxydiert man den Selenwasserstoff mit Jodlösung zu Selen und titriert das überschüssige Jod zurück, oder man nimmt Brom als Oxydationsmittel und ermittelt jodometrisch die gebildete Menge an seleniger Säure. Wenn man Selenide neben Seleniten erfassen will, muß man besondere Vorsicht anwenden, weil diese beiden Wertigkeitsstufen in sauren Lösungen aufeinander einwirken und mit ziemlich großer Geschwindigkeit elementares Selen abscheiden. Um sie trotzdem nebeneinander bestimmen zu können, schlagen die Verfasser vor, die Proben in verdünnter Natronlauge zu lösen und diese Lösung rasch in kochende Salzsäure (25 *ccm* konz. Salzsäure auf 100 *ccm* Wasser) einfließen zu lassen. Durch die plötzliche Einwirkung des großen Säureüberschusses soll die ganze Menge des zweiwertigen Selens als Selenwasserstoff ausgetrieben werden. In der Lösung kann man dann den Gehalt an seleniger Säure ermitteln. Wenn man Polyselenide feststellen will, muß man das Selenid in einer der angegebenen Weisen bestimmen und das dabei freigewordene Selen mit Brom zu dem leicht erfaßbaren Selendioxyd oxydieren. Damit man mit den angegebenen Verfahren die Wertigkeitsstufen des Selens in den untersuchten Gläsern ermitteln kann, müssen die

[1]) Americ. Chem. Journ. **18**, 703 (1896); vergl. diese Ztschrft. **50**, 510 (1911).

Proben mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Dabei scheidet sich häufig Selen ab. Diese Erscheinung ist nach den Erfahrungen der Verfasser nicht auf die verwendete Flußsäure, sondern meist auf die Gegenwart von Eisenverbindungen (z. B. vom Zerkleinern in Stahlmörsern herrührend) zurückzuführen. Durch besondere Versuchsreihen haben Hirsch, Wiegand und Dietzel aber zeigen können, daß es nicht nötig ist, das Eisen zu entfernen, falls es in der zweiwertigen Stufe vorliegt. Geringe Mengen von dreiwertigem Eisen stören ebenfalls nicht bei der jodometrischen Bestimmung des Selens. Bei der Titration selbst bläuen die zu untersuchenden Lösungen stark nach, da in der ziemlich sauren Lösung die freie Jodwasserstoffsäure wahrscheinlich unter der Einwirkung des Lichtes rasch zerfällt. Weil diese Störung sich am unangenehmsten bemerkbar macht, wenn man Glasgefäße benutzt, führen die Verfasser die Titrationen in Quarz- oder Platingefäßen durch. Im übrigen sind beim Aufschließen noch verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu beachten, die von H. Wiegand, A. Dietzel und E. Zschimmer[1]) bereits früher beschrieben worden sind. Man muß beim Aufschließen kühlen, damit kein Selen verloren geht, und darf nur Flußsäure verwenden, die in Hartgummiflaschen aufbewahrt wird. H. Hölemann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. P. Haas.

Untersuchung von Milch- und Milchprodukten. Raluca Ripan-Tilici und C. Drăgulescu[2]) haben Dichte und Viscosität der Milch als Kennzeichen einer Verfälschung herangezogen. Rumänische Normalmilch zeigte im spezifischen Gewicht Werte von 1,0290—1,0330. Die untere Grenze der Viscosität lag bei 1,580—1,600, die obere Grenze bei 2,000. Niedrige Dichte und hohe Viscosität deuten auf fettreiche Milch, niedrige Dichte und niedrige Viscosität auf minderwertige Milch, hohe Dichte und hohe Viscosität auf Milch mit hohem Trockensubstanzgehalt. Liegen die Werte für die Dichte und die Viscosität unterhalb der unteren Grenzen, so deutet dies auf gewässerte Milch, bezw. auf eine niedrige Trockensubstanz hin. Entrahmung wird angezeigt durch hohe Dichte und niedrige Viscosität, eine kombinierte Fälschung (Wässerung und Entrahmung) zeigt normale Dichte und niedrige Viscosität. Der Fettgehalt einer Mischmilch (F) ist nach folgender Gleichung aus Dichte (d) und Viscosität (V) zu berechnen:

$$F = \frac{V}{0{,}16608} - 2{,}2208\,\frac{100\,d - 100}{d}.$$

Das Erkennen von normaler, bezw. verfälschter Milch wird durch verschiedene in der Arbeit wiedergegebene Diagramme erleichtert. Der

[1]) Sprechsaal f. Keramik, Glas, Email **67**, 528 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 121 (1936).

Verfasser setzt sich weiter mit den Regeln von W. D. Kooper[1]) auseinander. Nach der ersten Regel läßt sich die Trockensubstanz nach der Gleichung $T = \frac{V}{0{,}1384}$ aus der Viscosität berechnen. Weiterhin fand W. D. Kooper[1]), daß die Differenz zwischen den nach Fleischmann berechneten und den aus der Viscosität berechneten Trockensubstanzgehalten um so größer ist, je größer die Wässerung einer Milch ist. Beide Regeln fand der Verfasser, soweit Einzelmilch in Frage kommt, nicht bestätigt. Schließlich hat der Verfasser noch die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur in einer Kurve festgelegt.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Milchgerinnungszeit beschreiben M. v. Dungern und G. Nelz[2]). Das eingehend im Original beschriebene Verfahren bedient sich des Apparates von Bürker zur Bestimmung der Blutgerinnungszeit.

Zur annähernden Bestimmung von Milchtrockenmasse einschließlich Milchsäure in kondensierter Buttermilch und ähnlichen Erzeugnissen empfiehlt J. W. E. Harrisson[3]) die Vermischung von 2—5 *g* Substanz mit 2 *g* frisch geglühtem Zinkoxyd. Dann setzt man 5 *ccm* Wasser zu und trocknet nunmehr in üblicher Weise 3 Stdn. bei 100°. Für den Verlust an Wasser, der durch die Neutralisation der Milchsäure bedingt ist, wird $^1/_{10}$ der durch Titration gefundenen Milchsäure als Korrektur hinzu addiert.

Mit der Berechnung des zugesetzten Wassers aus der Gefrierpunktsbestimmung gewässerter Milch haben sich G. D. Elsdon und J. R. Stubbs[4]) befaßt. Sie weisen nach, daß die Formel

$$\text{zugesetztes Wasser} = \frac{T—T_1}{T} \times 100\,\%,$$

in der T und T_1 die Gefrierpunkte bedeuten, zu hohe Werte liefert. Dagegen ergibt folgende Formel, in der die Trockensubstanz (TS in Gewichts-%) der Milch berücksichtigt wird, genaue Werte bei 25% Wasserzusatz:

$$\text{zugesetztes Wasser} = \frac{T—T_1}{T} \times (100—TS)\,\%.$$

Die Bestimmung des ursprünglichen Gefrierpunktes von saurer Milch nimmt H. J. Evans[5]) in der Weise vor, daß er zunächst durch vorsichtige Veraschung unter Zusatz von Salzsäure die Milchsalze gewinnt, den ursprünglichen Säuregrad durch Citronensäurezusatz wieder herstellt und die berechnete Menge Lactose zufügt. Der Gefrierpunkt dieser Mischung wird gemessen. Die Einzelheiten der Arbeitsvorschrift, die genau einzuhalten ist, werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

---

[1]) Milchw. Zentrbl. **43**, 201 (1914). — [2]) Milchw. Forsch. **18**, 46 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1270 (1936). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 645 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 891 (1936). — [4]) Analyst **61**, 382 (1936). — [5]) Analyst **61**, 666 (1936).

H. A. Williams[1]) hat Gefrierpunktsbestimmungen in erhitzter Milch ausgeführt. Es zeigte sich dabei, daß bei wiederholtem Erhitzen auf 80, 90 und 100° der Gefrierpunkt von —0,537° bis —0,554° auf —0,554° bis —0,606° sinkt. Beim Erhitzen im offenen Topf wurde sogar ein Wert von —0,661° ermittelt. Erhitzte Handelsmilch zeigte normale Gefrierpunkte. Es geht daraus hervor, daß nur bei wiederholtem und gegebenenfalls offenem Erhitzen zugesetzte Wassermengen sich der Beurteilung entziehen können.

I. W. Blood und A. Rowlands[2]) weisen darauf hin, daß der Chlorgehalt von Milch nicht als Anzeichen von Mastitis herangezogen werden kann. Vergleiche zwischen den verschiedenen Chlorbestimmungsverfahren zeigten, daß die direkte Titration mit Silbernitratlösung ohne Proteinabscheidung zu hohe Werte liefert und zu keinem scharfen Endpunkt führt. Mastitis wurde schon bei Milch mit Chlorgehalten von 0,07—0,12% und nicht erst über 0,14% festgestellt. Hingegen ließ sich bei Milch mit Chlorgehalten über 0,14% Mastitis nicht immer nachweisen.

Über die Herstellung von eiweißfreien Milchseren auf kaltem Wege berichten W. Leithe und Erika Müller[3]). Das Kupfer-Kaolin-, bezw. Bleiessig-Kaolinserum bereitet man in folgender Weise: 2,5—3 *g* Kaolin werden in einem gut verschließbaren Zentrifugenrohr (30 *ccm*) mit 10 *ccm* Milch und genau 0,5 *ccm* Kupfersulfatlösung (17,5 *g* krystallisiertes Kupfersulfat in 100 *ccm* Wasser) oder 0,5 *ccm* Bleiessig sowie 1 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Man schüttelt ½ min, nach kurzem Stehen nochmals und zentrifugiert mäßig stark. — Will man gleichzeitig den Fettgehalt bestimmen, so gibt man 2,5—3 *g* Kaolin, Glaskugeln, 10 *ccm* Milch, 0,5 *ccm* Kupfersulfat oder Bleiessig sowie 4 *ccm* Benzin in das Zentrifugenrohr, schüttelt 2 min kräftig und zentrifugiert 5 min scharf. Benzinlösung und Serum werden übereinander in ein Refraktometerglas gegossen und in der früher[4]) angegebenen Weise gemessen. Den Fettgehalt ermittelt man zweckmäßig aus einer mit Hilfe des Gerberverfahrens geeichten Kurve.

R. Turnau[5]) berichtet über die Werte für die Refraktion einiger Milchseren. Bei der gleichen Milch wurden nach den verschiedenen Verfahren folgende Werte erhalten:

Tetraserum I	42,5°	Chlorcalciumserum	39,0°
Quecksilberserum	41,9°	Calciumacetatserum nach Sundberg	39,0°
Spontanserum	41,6°	Bleiserum nach Rothenfußer	39,0°
Tetraserum II	40,4°	Kupferserum nach Lythgoe	37,8°

Mit der Verwendbarkeit des Ammoniumsulfatserums der Milch bei serologischen Untersuchungen hat sich H. Kluge[6])

[1]) Analyst **61**, 246 (1936). — [2]) Journ. Dairy Science **7**, 47 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3934 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 319 (1936). — [4]) W. Leithe, vergl. diese Ztschrft. **103**, 67, 141 (1936). — [5]) Österr. Chem. Ztg. **39**, 121 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2817 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 405 (1936).

befaßt. Er stellte ein Albumin und Globulin enthaltendes Serum dar, in dem die Präzipitin- und Agglutininreaktion mit Erfolg ausgeführt werden konnte. Die Präzipitinreaktion konnte zum Nachweis von noch 10% Kuhmilch in Frauenmilch herangezogen werden, dagegen war eine Unterscheidung von Kuhmilch und Ziegenmilch nicht möglich. Milch, die auf 65°, 71° und 85° erhitzt worden war, gab im Gegensatz zu aufgekochter Milch noch positive Präzipitinreaktionen. Milch von Kühen, die infolge Infektion mit dem Abortus-Bazillus Bang erkrankt waren, gab mit Erfolg die Agglutininreaktion. Dabei störte auch nicht die Konservierung mittels Formaldehyds. — *1. Präzipitation-Arbeitsvorschrift:* 50 *ccm* Milch werden nach Zusatz von 2 Tropfen 30%iger Essigsäure und 10 *g* krystallisiertem Ammoniumsulfat wiederholt umgeschüttelt. Nach 15 min langem Stehen hat sich ein klares Serum abgeschieden; anderenfalls gibt man noch etwas Ammoniumsulfat zu. Das abfiltrierte Serum wird mit Wasser im Verhältnis 1 : 12 verdünnt. Man gibt nun in ein Uhlenhuthsches Serumröhrchen 0,05 *ccm* Antiserum (Titer 1:20000) oder 0,1 *ccm* Antiserum (Titer 1:10000) und dazu 0,5 *ccm* des verdünnten, klaren Milchserums. Auf Überschichten wird verzichtet. Nach 5, 10 und 20 min werden die Röhrchen auf Trübungen geprüft. *2. Agglutination:* Als Agglutination bezeichnet man die Zusammenballung der in einer Flüssigkeit suspendierten Mikroben, Zellen oder Blutkörperchen bei Zusatz agglutinierender Substanzen (Agglutinine). Bakterien-Agglutinin findet man im Blutserum von Tieren, die mit lebenden oder schonend getöteten Bakterien immunisiert worden sind. Wird eine Abschwemmung einer jungen Agarkultur der betreffenden Bakterien mit einer Spur des Immunserums versetzt, so tritt eben Agglutination ein. Wie die Antikörper so sind auch die Bakterien-Agglutinine spezifisch, so daß sie zur Differentialdiagnose von Bakterienarten herangezogen werden können. Aber auch zum Nachweis von Antikörpern im Blut und anderen Körperflüssigkeiten und damit zum Nachweis einer Infektion sind sie geeignet. — *Arbeitsvorschrift:* Das Grenzserum wurde wie oben beschrieben gewonnen. Es wurde zunächst mit Wasser im Verhältnis 1 : 9 verdünnt und hierauf in geometrischer Progression weiter verdünnt, derart, daß die beiden ersten Verdünnungen mit Wasser, die nächsten mit physiologischer Kochsalzlösung vorgenommen wurden. Die Verdünnungen betrugen: 1:10; 1:20; .....; 1:640; 1:1280. Als Testobjekt wurde 1 Tropfen einer abgeschwemmten, frischen Agarkultur der betreffenden Bakterienart zugesetzt, wobei stets Mischungen mehrerer Stämme verwendet wurden. Nach 2—24stündigem Stehen im Brutschrank bei 37° wurde bei 3facher Vergrößerung im Agglutinoskop beobachtet.

H. Barkworth[1]) hebt die Bedeutung des Milchagars bei der Untersuchung von roher und pasteurisierter Milch hervor. Bei allen Größenordnungen liefert 1%iger Milchagar für beide Milcharten eine wesentliche Erhöhung der Kolonienzahlen; die Kolonien sind weiterhin viel größer und ermöglichen daher schnelle und genaue Auszählung.

[1]) Journ. of Hyg. **36**, 169 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2045 (1936).

Eine Beziehung zwischen der Kolonienzunahme und der Zahl auf Standardagar besteht nicht.

J. F. Phelan[1]) empfiehlt im Hinblick auf die Einführung neuer bakteriologischer Verfahren (Tryptonglucose-Magermilchagar) eine Neufestsetzung der geltenden Standardzahlen für Milch und Milchprodukte.

Über den bakteriologischen Nachweis von Eiter und Galtstreptokokken in roher und erhitzter Milch berichtet E. Kuhn[2]) Dieser Nachweis wird erleichtert durch Vorwärmen der gefüllten Zentrifugenröhrchen auf 40—80°. Das Erhitzen über 70° hat jedoch den Nachteil, daß das mikroskopische Bild durch geronnenes Eiweiß verschleiert wird.

E. Zapatero[3]) empfiehlt ein einfaches, colorimetrisches Verfahren zur hygienischen Kontrolle der Milch. Als Nährlösung wird eine Lösung von 10 *g* Fleischextrakt (Liebig), 10 *g* Pepton und 5 *g* Kochsalz im Liter verwendet. Man neutralisiert die Lösung mittels 0,1 n-Natriumcarbonatlösung gegen Lackmus, versetzt mit 5 *ccm* 1%iger Phenolrotlösung in 0,1 n-Natriumcarbonatlösung und sterilisiert im Autoklaven. Dann sterilisiert man eine Lösung von 5 *mg/ccm* Dulcit. Je 1 *ccm* beider Lösungen mischt man in Hämolysenröhrchen (100 × 10 *mm*), läßt über Nacht bei 37° stehen, wobei beide Lösungen klar und rot bleiben sollen, impft dann und läßt 24 Stdn. bei 37° stehen. Dann wird eine etwaige Farbveränderung von Rot nach Gelb beobachtet. Die geringste Milchmenge, die noch einen Umschlag von Rot nach Gelb bewirkt, wird als Colititer bezeichnet.

Über die Verwendbarkeit der kremometrischen Probe und der Phosphataseprobe zur Kontrolle der Dauererhitzung von Milch berichtet J. E. Jacobsen[4]). Die kremometrische Probe wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt[5]). Die Phosphataseprobe[6]) beruht auf der Fähigkeit der Milch, Phenyldinatriumphosphat zu spalten und auf der colorimetrischen Erfassung des abgespaltenen Phenols. *a*) *Notwendige Lösungen:* 1) 1,09 *g* Phenyldinatriumphosphat und 11,54 *g* Natriumveronal werden in (zur Konservierung) mit Chloroform gesättigtem Wasser gelöst; die Lösung wird auf 1 *l* aufgefüllt. Sie ist im Eisschrank aufzubewahren und alle 3 Tage frisch zu bereiten. 2) 100 *g* Natriumwolframat ($Na_2WO_4 . 2 H_2O$) sowie 25 *g* Natriummolybdat ($Na_2MoO_4 . 2 H_2O$) werden in 700 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 50 *ccm* 85%iger Phosphorsäure sowie 100 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Man kocht dann 10 Stdn. am Rückflußkühler gelinde. Nach dem Abkühlen werden 150 *g* Lithiumsulfat, 50 *ccm* Wasser und 4—6 Tropfen Brom zugesetzt. Dann wird das Brom durch Kochen ($^1/_4$—$^1/_2$ Stde.) vertrieben. Nach dem Abkühlen wird auf 2 *l* aufgefüllt und filtriert.

[1]) Journ. Dairy Science **19**, 385 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1815 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **46**, 443 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3013 (1936). — [3]) Lait **16**, 689 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2045 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 515 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 458 (1936). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 54 (1937).

1 Teil des Reagenses, das eine goldgelbe Farbe ohne grünen Schimmer zeigen soll, wird vor Gebrauch mit 2 Teilen Wasser verdünnt. Diese Lösung liefert mit Phenol eine blaue Farbe und fällt gleichzeitig Casein aus. 3) 14%ige Natriumcarbonatlösung. *b) Arbeitsweise:* In 4 Reagensgläser gibt man je 10 *ccm* Lösung (1), zu zweien davon (Kontrollröhrchen) gibt man je 4,5 *ccm* Lösung (2). Zu allen 4 Röhrchen gibt man dann 0,5 *ccm* der zu untersuchenden Milch und mischt gut um. Zu den beiden Röhrchen, die nicht mit Lösung (2) konserviert sind, gibt man einige Tropfen Chloroform und hält sie nach dem Verschließen 24 Stdn. bei 37—38°. Hierauf werden sie abgekühlt und gleichfalls mit je 4,5 *ccm* Lösung (2) versetzt. Nach 3 min werden alle 4 Proben filtriert. 10 *ccm* der Filtrate werden mit 2 *ccm* Lösung (3) 5 min im Wasserbad gekocht und wiederum filtriert. In diesen Filtraten bestimmt man dann mittels des Lovibond-Tintometers die abgespaltene Phenolmenge. — Nach den Versuchen schlagen kremometrische Probe und Phosphataseprobe nach ½stündiger Erwärmung der Milch auf 62—63° um. Ist die Milch auf 63° erhitzt, so schlägt die kremometrische Probe um bei einer 15 min dauernden Erhitzung, die Phosphataseprobe bei 20—30 min langer Erhitzungsdauer. Die Phosphataseprobe wird durch Homogenisierung nicht beeinflußt und kann auch bei Magermilch und Rahm verwendet werden; auch gestattet sie den Nachweis kleinster Zusätze von Rohmilch. Die kremometrische Methode ist dagegen billiger und gestattet den Nachweis zu hoch erhitzter Milch.

J. Müller[1]) unterzieht einige chemische Methoden zum Nachweis der Milcherhitzung einer kritischen Prüfung. Bei mit Formalin konservierter Milch werden von den Peroxydasenreaktionen die Rothenfußersche Paratetrolsulfitprobe, die amtliche Quajakprobe und die Benzidinreaktion nach K. Eble und H. Pfeiffer[2]) gestört. Abgesehen hiervon erwies sich die amtliche Quajakprobe als sehr brauchbar zum Nachweis der Milcherhitzung. Bei 15 Säuregraden wird die Rothenfußermethode erheblich gestört, die beiden anderen Methoden werden dagegen nicht beeinflußt. Die Benzidinreaktion hat gerade bei hohen Säuregraden ihr Optimum. Die Dithizonprobe von Eble-Pfeiffer übertrifft die anderen Peroxydasenreaktionen kaum. Die Trübungsprobe von M. F. Bengen und E. Bohm[3]) und die Feststellung des Aufrahmungsvermögens können beide zum Nachweis der Erhitzung herangezogen werden. Von größtem Wert für die Erkennung einer nicht hoch erhitzten Milch ist die Amylaseprobe, deren Ausführung in folgender Form vorgeschlagen wird: Zu 50 *ccm* Milch gibt man 2,25—2,5 *ccm* Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Saure Milch muß vorher auf normalen Säuregrad gebracht werden. In 2—3 mit einer Marke bei 10 *ccm* versehenen Reagensröhren gibt man je 10 *ccm* des Bleiserums und setzt zum ersten Rohr 0,4 *ccm*, zum zweiten 0,8 *ccm*, zum dritten 1,2 *ccm* einer 1%igen Stärkelösung (der Wassergehalt der käuflichen löslichen Stärke ist zu beachten). Man erwärmt dann nach dem Durchmischen 3 Stdn. in einem

[1]) Deutsche Lebensm.-Rundschau 1936, S. 185, 202, 213. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 279 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 456 (1936).

Wasserbad auf 37°. Nach dem Abkühlen durch Eis oder Leitungswasser gibt man zu jedem Reagensrohr 2 Tropfen einer auf das Eineinhalbfache verdünnten 0.1 n-Jodlösung. Tritt in allen 3 Gläsern blaue oder violette Färbung auf, so liegt bestimmt erhitzte Milch vor. Tritt bei den beiden letzten Gläsern Blaufärbung, im ersten Rohr Purpurfarbe auf, so muß die Milch auch noch als erhitzt angesprochen werden. Ist dagegen das letzte Rohr blau, violett oder braun, das zweite purpurfarben, braun oder gelb und das erste dunkel- bis hellgelb, so ist die Milch nicht oder nicht vorschriftsmäßig erhitzt. — Kurzzeiterhitzte Milch wurde nach der Amylasenprobe noch als eindeutig erhitzt erkannt. Das Ammoniumsulfatserum ist für die Amylasereaktion nicht brauchbar.

Ch. F. Poe und R. R. Schafer[1]) stellten fest, daß bei der Stickstoffbestimmung in der Milch die Aufschließungszeit durch Kupfer oder Quecksilber oder Selen etwas verringert wird. Eine erhebliche Verringerung wurde jedoch durch Kombination der drei Katalysatoren erzielt.

Zur Identifizierung und Bestimmung von Milchfett empfiehlt Elisée Tchetcheroff[2]) folgendes Verfahren: 100 *ccm* Milch werden mit 50 *ccm* Wasser verdünnt und mit 25 *ccm* 25%iger Aluminiumsulfatlösung und 20 *ccm* 2 n-Natronlauge koaguliert. Man trocknet den abfiltrierten Niederschlag auf einen Wassergehalt von 20—25 *g*, verreibt ihn mit Natriumsulfat und extrahiert 6—8 Stdn. im Soxhletapparat mit Äther. In dem ausgezogenen Fett werden die Fettkonstanten bestimmt.

F. H. Mc Dowall und R. M. Dolby[3]) weisen u. a. darauf hin, daß die Caseinbestimmung nach der Formolmethode (Formoltitration) in Milch, die mit Phenol, Fluorid, Persulfat, Jodat, Perjodat und Wasserstoffperoxyd haltbar gemacht ist, nicht ausgeführt werden kann. Dagegen eignet sich Sublimat zur Konservierung. Nur bei hoher Aufbewahrungstemperatur treten Schwierigkeiten dadurch auf, daß $HgCl_2$ zu Hg reduziert wird, was eine Verschiebung des Titrationsendpunktes bedingt. Wasserstoffperoxyd verhindert teilweise die Reduktion. Brauchbare Werte wurden nur bei Verwendung von 1—2 Grantabletten Ätzsublimat auf 200—240 *ccm* Milch bei Zimmertemperatur erzielt.

Da gewaschene Hefe Lactose nicht vergärt, also keine reduzierenden Stoffe in die phosphorwolframsauren Filtrate bringt, kann nach T. St. G. Jones[4]) die Glucose neben Lactose nach dem Verfahren von M. Somogyi[5]) mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ bestimmt werden. In 13 Milchproben wurden neben 3,55—4.67% Milchzucker 0,02—0,15% Glucose festgestellt.

---

[1]) Journ. Dairy Science **18**, 733 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1741 (1936). — [2]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 396 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1270 (1936). — [3]) New Zealand Journ. Sci. Technol. **17**, 619 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 5004 (1936). — [4]) Journ. Dairy Science **7**, 41 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3934 (1936). — [5]) Quantitative clinical Chemistry II, 466 (1932).

Eine einfache Caseinbestimmung durch Formoltitration empfehlen F. H. Mc Dowall und A. K. R. Mc Dowell[1]). *Arbeitsvorschrift:* 20 *ccm* Milch werden mit 100 *ccm* Wasser von 42° verdünnt. Das Casein wird zunächst mit Essigsäure und Natriumacetat gefällt[2]), abgetrennt, dreimal gewaschen und danach in 11 *ccm* 0,1 n-Natronlauge unter Umrühren gelöst. Man neutralisiert dann mit 0,2 n-Säure, setzt 4 *ccm* Formalin zu und titriert schließlich mit 0,1 n-Natronlauge. Der Verbrauch an 0,1 n-Natronlauge, multipliziert mit dem Faktor 1,05, ergibt den Caseingehalt in Gewichtsprozenten.

In einer zweiten Arbeit haben die gleichen Verfasser[3]) die Arbeitsweise etwas verbessert: 20 *ccm* Milch werden mit 100 *ccm* 42° warmem Wasser verdünnt. Darin wird das Casein wie oben gefällt. Die Mischung wird durch einen Büchner-Trichter unter leichtem Saugen dekantiert, zweimal mit Wasser behandelt und in gleicher Weise dekantiert, dann wird der Niederschlag auf das Filter gebracht und nach dem Absaugen der Flüssigkeit in 4—5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge unter Umrühren in dem ursprünglichen Becherglas gelöst (Volumen = 20 *ccm*). Der Lösungsprozeß wird durch 5 min langes Erhitzen im Wasserbad unterstützt. Die milchige Lösung wird auf 21—24° gekühlt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge versetzt, bis der Farbton erreicht ist, den man erhält, wenn man 20 *ccm* Milch mit einigen Tropfen 0,01%iger Rosanilinlösung anfärbt. Dann wird die Formoltitration wie oben beschrieben durchgeführt. Als Faktor wird der Wert 0,92 vorgeschlagen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}05\%$.

Zur Kohlendioxydbestimmung besonders in Milch oder Rahm beschreibt F. H. Mc Dowall[4]) eine Apparatur, deren Arbeitsweise im Original nachzulesen ist.

L. H. Lampitt und H. S. Rooke[5]) haben sich mit dem Vorkommen und der Bestimmung von Citronensäure in Milch befaßt. Aus Milchpulver konnte Citronensäure in Krystallform dargestellt werden. Als Bestimmungsmethode wird ein abgeändertes Pentabromacetonverfahren in folgender Form empfohlen: 150 *ccm* Milch werden in einem 250 *ccm*-Kolben auf 50—60° erhitzt und dann mit 25 *ccm* 2%iger Kaliumoxalatlösung versetzt. Nach dem Mischen werden 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zugefügt. Nach dem Abkühlen gibt man 10 *ccm* Phosphorwolframsäurelösung hinzu und füllt auf 250 *ccm* auf. Nach dem Mischen und Absetzen des Niederschlages (5 min) wird filtriert. 50 *ccm* des Filtrats werden mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 5 *ccm* 37,5%iger Kaliumbromidlösung versetzt. Tropfenweise setzt man jetzt aus einer Bürette 5%ige Permanganatlösung unter dauerndem Schütteln zu, bis ein brauner Niederschlag bestehen bleibt. Gewöhnlich werden für Milchserum 25 *ccm* benötigt. Die Mischung läßt man bei Zimmertemperatur 1 Stde. stehen. Sofern der braune Niederschlag verschwindet, wird

[1]) Analyst **61**, 387 (1936). — [2]) E. L. Tague, Casein, S. 32, 72 (1936); G. M. Moir, Analyst **56**, 73 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 453 (1932). — [3]) Analyst **61**, 824 (1936). — [4]) Analyst **61**, 472 (1936). — [5]) Analyst **61**, 654 (1936).

noch Permanganatlösung zugesetzt. Hierauf fügt man langsam solange Ferrosulfatlösung (20%ige Lösung in 1%iger Schwefelsäure) hinzu, bis eine schwach gelbe Lösung erhalten wird, die einen weißen Niederschlag enthält. Das Gemisch wird in einem Eisschrank 16 Stdn. gekühlt. Der Niederschlag wird danach in einem Glasfiltertiegel abfiltriert und das verwendete Gefäß mit dem Filtrat nachgewaschen. Dann wird der Niederschlag mit 10, 10 und 5 *ccm* kaltem Wasser gewaschen. Der Tiegel wird hierauf 16 Stdn. im Vakuumexsiccator getrocknet und schließlich gewogen. Man entfernt dann den Niederschlag mittels Alkohols und hierauf mit Äther (20, 10 und 10 *ccm*). Der Tiegel wird dann wie oben getrocknet und gewogen. Die Differenz beider Wägungen (W) gibt die Pentabromacetonmenge an. Der Gehalt an Citronensäure ergibt sich dann aus der Gleichung: Wasserfreie Citronensäure $= 0{,}424\left(\frac{W+0{,}005\,V}{100}\right)$, wobei V das ursprüngliche Volumen des Filtrates der Reaktionsmischung, vermindert um das Gesamtvolumen der Waschflüssigkeit, bedeutet. — Bis zu 0,11 *g* Citronensäure in Milchsäure werden um 2 *mg* zu niedrige Werte gefunden.

A. Burr, H. Schlag und E. Kollstede[1]) teilen Untersuchungsergebnisse über die Refraktion des Chlorcalciumserums und die Gefrierpunktserniedrigung von Milch mehrerer Herden während des Zeitraumes eines Jahres mit. Aus den mitgeteilten Tabellen ergibt sich, daß die Refraktion zweifellos unverfälschter Milch sehr häufig unter den Wert 37° sinken kann. — Von den angeführten monatlichen Höchst- und Niedrigstwerten für den Gefrierpunkt lagen 1,09% zwischen 53,1 und 54,0, 10,87% zwischen 54,1 und 55,0, 83,24% zwischen 55,1 und 58,0. Als niedrigster Wert wurde der Wert 53,2, als Höchstwert die Zahl 59,2 beobachtet. Die Gefrierpunktsschwankungen sind danach recht groß. Die Verfasser empfehlen bei dem Fehlen einer einwandfreien Vergleichsprobe für ungewässerte Milch den Wert 54 (= Gefrierpunkt . 10^2) anzunehmen.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Verarbeitungsprodukten der Milch hat L. K. Lapinski[2]) eine physikalisch-chemische Methode empfohlen: In 5 gewogene Erlenmeyerkolben gibt man je 40 *ccm* absoluten Alkohol und wägt. Alsdann bringt man in die Kolben 0,4; 0,8; 1,2 usw. *ccm* Wasser und wägt wieder. Weiterhin setzt man in ein Reagensrohr (170 *mm* Länge, 20 *mm* Breite) ein Thermometer und einen Aluminiumrührer ein und gibt in das Rohr 10 *ccm* absoluten Alkohol und 10 *ccm* Leuchtöl + Benzin. Das Gemisch ist zunächst klar, der Übergangspunkt liegt bei —2,6°. Mit zunehmendem Wassergehalt im Alkohol steigt der Übergangspunkt um 15° je 1% Wasser. Eine Änderung von 0,1° entspricht einem Wassergehalt von 0,005% im Alkohol. Die Werte für den Übergangspunkt der obigen Lösungen und für den Wassergehalt trägt man in ein Kurvensystem ein. Bei Berührung mit Kondensmilch werden die Proteine durch absoluten Alkohol koaguliert, so daß

[1]) Chem. Ztg. **60**, 407 (1936). — [2]) Colloid Journ. (russ.) **1**, 437 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4266 (1936).

man die Milch an der Wandung des Reagensrohres mittels Glasstabs zerreiben muß. In ähnlicher Weise ist die Käseeinwage mit Alkohol zu behandeln. Für die eigentliche Wasserbestimmung verwendet man 10 *ccm* der durch Watte filtrierten Lösung. Zu diesen 10 *ccm* gibt man 10 *ccm* Leuchtöl + Benzin und bestimmt darin den Übergangspunkt durch Erwärmen oder durch Abkühlen. Bei Käse und Kondensmilch liegt er meist über 15—20°. Fett, Calciumphosphat, Kochsalz und Milchsäure, die sämtlich zugegen sind, stören die Bestimmung nicht, dagegen beginnt bei Eintritt der Homogenität die Ausfällung der in Alkohol löslichen Stoffe, was die Analyse erschwert. Die Methode ist jedoch durchführbar, wenn man das Reagensrohr über den Übergangspunkt unter Vermischen erwärmt und die ausgeschiedenen Stoffe unter langsamem Erkalten absitzen läßt. Bei Milch liefert die Wasserbestimmung nach der Trocknungsmethode um 0,14% geringere Werte. Bei Käse ist die Differenz zwischen der Trocknungsmethode und der neuen Methode größer (bis zu 2,2%), was darauf beruht, daß bei der neuen Methode das Wasser viel besser entfernt wird als beim Trocknen bei 105°.

Zwei Methoden zur Mikrobestimmung des Fettes in Frauenmilch schlagen J. M. Clavera und F. Moreno-Martin[1]) vor. Im ersten Fall wird mit Salzsäure behandelt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt, im zweiten Fall wird das Fett durch Lauge in Freiheit gesetzt und mit Äther gelöst.

Mit den Reaktionen zur Unterscheidung von Frauenmilch und Kuhmilch haben sich M. Polonovski und F. Martin[2]) befaßt. Als Unterscheidungszahlen für Frauen- und Kuhmilch werden folgende Größen vorgeschlagen: 1. *Pufferindex:* Der Pufferindex gibt die Anzahl *ccm* 0,01 n-Schwefelsäure an, die 1 *ccm* Milch verbraucht, um vom Umschlag des Phenolphthaleins zum Umschlag des Helianthins (Orange) zu gelangen. Diese Zahl beträgt bei normaler Frauenmilch 2,5, bei Kuhmilch 10. Liegt bei Frauenmilch der Wert über 3, so liegt Fälschungsverdacht vor. Bei saurer Ausgangsreaktion ist das Verfahren etwas abzuändern. 2. *Index der flüchtigen Säuren des Fettes:* Diese Zahl gibt die Anzahl *ccm* 0,1 n-Natronlauge an, die von den aus 0,1 *g* Fett nach dem Verseifen isolierten flüchtigen Fettsäuren verbraucht werden. Diese Zahl ist bei Kuhmilch 6—7, bei Frauenmilch dagegen etwa 0,30. Werte über 0,4 berechtigen zum Verdacht auf Fälschung. Abgerahmte Kuhmilch ruft Fehler hervor. 3. *Bestimmung der gesamten Glucide:* 1 *ccm* Milch wird nach Zusatz von 1 *ccm* 5%iger Silicowolframsäurelösung mit Wasser auf 20 *ccm* aufgefüllt. Nach dem Schütteln und Filtrieren wird 1 *ccm* des Filtrates im Reagensrohr mit 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromat-Schwefelsäurelösung 1 Stde. unter Rühren im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Dichromatüberschuß mittels Kaliumjodids (1 *ccm* 50%iger Lösung) und Stärkelösung bei etwa 50 *ccm* Gesamtvolumen mit Thiosulfat zurücktitriert. Daneben

[1]) An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **33**, 815 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2254 (1936). — [2]) An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **33**, 887 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 555 (1936).

wird ein Blindversuch durchgeführt. Die Differenz der verbrauchten *ccm* 0,05 n-Thiosulfatlösung, multipliziert mit 7,5, ergibt den Gesamtglucidgehalt in *g* Lactose/*l*. Die Werte gestatten eine genaue Ermittlung des Kuhmilchzusatzes auch bei abgerahmter oder gewässerter Kuhmilch.

Die Bedeutung und den Mechanismus der Umikoff-Reaktion zur Unterscheidung von Kuhmilch und Frauenmilch behandelt eine Arbeit von M. Polonovski und F. Moreno-Martin[1]). Die Reaktion beruht auf dem Auftreten einer Rotviolettfärbung der Frauenmilch nach Zusatz von Ammoniak und Erwärmen auf 60°. Die Reaktion, die durch den Milchzucker bedingt ist, tritt nur bei einem p_H-Wert von über 7,0 ein; sie zeigt daher nur einen bestimmten Pufferungsgrad an.

F. Moreno-Martin[2]) hat sich ferner mit den Stickstoffsubstanzen der Milch und der Frauenmilch befaßt. Der isoelektrische Punkt des Frauenmilchcaseins wurde zu 4,2 ermittelt. Eine Abtrennung des Caseins von den anderen Eiweißstoffen der Frauenmilch läßt sich dadurch erzielen, daß man die Milch mittels Essigsäure-Acetatpuffers auf einen p_H-Wert von 4,2 bringt und dann auf 37—40° erhitzt, wobei sich nur das Casein abscheidet.

Mit dem Nachweis von Kupfer in Milch und Rahm durch die Peroxydasereaktion hat sich W. Ritter[3]) befaßt. Die von ihm empfohlene Methode beruht auf der Fähigkeit des Kupfers, die Reaktion von α-Naphthol und Dimethyl-p-phenylendiamin katalytisch zu beschleunigen. *Arbeitsvorschrift:* 10 *ccm* Milch oder Rahm werden im Reagensglas auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man je 1 Tropfen einer frischen Lösung von p-Amidodimethylanilinsulfat, alkoholischer α-Naphthollösung und 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung zu. Man läßt stehen und beobachtet die nach einigen min oder Stdn. auftretende Blaufärbung. Noch 0,05 *mg*/*l* Cu lassen sich so erfassen. Rahm gibt eine langsamere, Magermilch eine schnellere Reaktion. Bei erhöhtem Säuregrad tritt eine negative Reaktion auf. Auch Aminosäuren und Schwefelwasserstoff hemmen die Reaktion. Bakterien entfärben den Indophenolfarbstoff.

R. J. Mc Ilroy[4]) hat sich mit der Bestimmung und Verteilung von Kupfer in neuseeländischer Milch befaßt. Zum Nachweis verwendet wurde das Carbamatreagens nach Ausfällung des Proteins durch 20%ige Trichloressigsäure. Das Kupfer liegt fast völlig an Protein gebunden vor, nur Spuren Kupfer sind im Fett enthalten. Die Werte des Carbamatverfahrens stimmen mit denjenigen des Aufschlußverfahrens überein.

Zum Nachweis von Kupfer in Butter und Butterschmalz mit Hilfe der Peroxydasereaktion werden nach W. Ritter[5])

---

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **17**, 960 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1397 (1936). — [2]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **33**, 905 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 556 (1936). — [3]) Schweiz. Milch-Ztg. Nr. 91/93 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3598 (1936). — [4]) New Zealand Journ. Sci. Technol. **17**, 710 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2045 (1936). — [5]) Schweiz. Milch-Ztg. Nr. 6 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 5005 (1936).

1—2 *g* Substanz mit 10 *ccm* frischer Vollmilch auf 90° erhitzt, abgekühlt, durch Schütteln emulgiert und dann der Peroxydasereaktion unterworfen. Buttersorten, die bei der Herstellung mit Kupfer in Berührung gekommen sind, geben stärkere Reaktion als Molkereibutter. Die Methode gilt nur für frisches, nicht dagegen für talgiges Fett. Lecithin beeinflußt die Reaktion nicht.

Mit der Bestimmung von Metallen in Milcherzeugnissen, insonderheit mit der Bestimmung von Kupfer in Quarg, haben sich G. Schwarz, O. Fischer und H. Stotz[1]) befaßt. Die Methode bedient sich des Dithizons: 10 *g* Quarg werden mit 15 *ccm* Schwefelsäure und 10 *ccm* Salpetersäure verbrannt. Die gebildete Nitrosylschwefelsäure wird durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser restlos beseitigt. Ein aliquoter Teil wird dann mit gereinigter Dithizonlösung behandelt und die entstandene Kupferfärbung im Stufenphotometer gemessen. Größere Mengen dreiwertigen Eisens stören; sie können aber durch Hydrazinsulfat ausgeschaltet werden.

D. H. Jacobsen[2]) stellt fest, daß der Aminosäurestickstoff von Rahm und Butter, berechnet auf Prozente des Gesamtstickstoffs, mit abnehmender Qualität ansteigt. Die Einstufung der Butterqualität ausschließlich nach dem Aminostickstoffgehalt versagt jedoch, dagegen ist eine Einstufung des Rahmes in Verbindung mit Geschmack und Säuregrad hiernach möglich. Nach D. D. van Slyke wurden durchweg niedrigere Werte für den Aminosäurestickstoff gefunden als nach S. P. L. Sørensen. Nur bei Butterproben, die bei der Lagerung an Güte eingebüßt hatten, stimmten beide Methoden in ihren Ergebnissen überein.

Mit der Prüfung der Kuhmilch im Woodschen Licht hat sich M. Déribéré[3]) befaßt. Vollmilch fluoresciert kanariengelb, Magermilch weiß bis bläulich. Beim Schütteln und Aufrahmenlassen zeigt sich, daß die gelbe Fluorescenz dem Rahm anhaftet. Bestrahlte Milch zeigt blaue Fluorescenz. Erhitzen bis zum Siedepunkt ändert die Fluorescenz nicht, dagegen schlägt sie beim längeren Kochen nach Weiß bis Blau um; beim Erhitzen auf 130° fluoresciert die Milch blau. Milch mit blauer oder violetter Fluorescenz ist nicht frisch. Frische Streptokokken enthaltende Milch leuchtet wie Blutmilch grün; dieselbe Veränderung bewirkt ein Stärkewasserzusatz. Auch Salicylsäure, Abrastol und Wasserstoffperoxyd liefern typische Färbungen, dagegen zeigen Zusätze von Borsäure, Formalin oder Natriumbicarbonat keine typischen Veränderungen.

Mit den Konstanten von Milch- und Butterfett im Tanganyika-Gebiet haben sich M. H. French und W. D. Raymond[4]) befaßt. Während die Butterfettkonstanten in diesem Gebiet normale Werte zeigen, liegen die Werte für die fettfreie Trockensubstanz unter den sonst in den Tropen festgestellten Werten. Es wurden Werte zwischen 8,81 und 9,09% festgestellt.

[1]) Milchw. Forsch. **17**, 314 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4829 (1936). — [2]) Journ. Dairy Science **19**, 125 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3596 (1936). — [3]) Ann. Hyg. publ. ind. sociale **14**, 168 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1633 (1936). — [4]) Analyst **61**, 750 (1936).

Die Wasserbestimmung in Milchpulver nach dem Toluoldestillationsverfahren behandeln E. C. Thompson und R. S. Fleming[1]). Sie empfehlen als Einwage eine Menge von 50 *g*. Die Destillationsdauer soll nicht unter 60 und nicht über 75 min liegen. Bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Da Milchpulver sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ist schnelles Wägen erforderlich.

Ein praktisches Verfahren zur Prüfung des Rahmsedimentes beschreibt S. L. Tuckey[2]). Bei frischem Rahm genügt einfache Verdünnung, während bei sauren Produkten die Dispersion durch Zusatz von Alkalien wie Natron, Natronlauge, Ammoniak, Borax oder durch verdünnte Salzsäure erreicht wird. Nach der Behandlung filtriert man durch Sedimentfilter, wäscht mit Wasser aus und trocknet.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Urin in Milch verfährt L. Buruiana[3]) in der Weise, daß er die Milch mit Kupfer-Kalk klärt und das im Urin in erheblich höherer Menge (120mal mehr als in Milch) vorhandene Kreatinin mittels photoelektrischer Colorimetrie bestimmt. R. Strohecker.

Mikrochemische Untersuchung von Wasser. J. Just und A. Szniolis[4]) fanden, daß die empfindliche Eprouvettenreaktion mit p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin von F. Feigl[5]) nicht geeignet ist zur quantitativen Bestimmung der kleinen Silbermengen (unter 100 γ *l*), die man zur oligodynamischen Wasserdesinfektion verwendet. Denn diese Gehalte unterschreiten, besonders in chloridhaltigem Leitungswasser, die Erfassungsgrenze des Nachweises. Daher wurde ein Bestimmungsverfahren ausgearbeitet, das auf der Schwerlöslichkeit des Silberjodids und dessen Umwandlung in Silbersulfid beruht. — *Reagenzien und Apparate:* a) Salzsäure (1:1); b) Kaliumjodid-Lösung, 10%ig, frisch bereitet; c) Schwefelwasserstoffwasser, frisch bereitet; d) kalibrierte Membranfilterscheibchen, 2,5 (oder 4) *cm* $\varnothing$ [6]), Porengröße 1 μ; e) Saugvorrichtung: In dem Oberende einer Goochtulpe, die mit Gummistopfen in einem Saugkolben befestigt ist, sitzt ein zweiter Gummistopfen mit 2 *cm* weiter Bohrung[7]). In den kegelförmig zugeschnittenen Oberrand der Bohrung legt man das Porzellansieb eines Goochtiegels, auf dieses ein Filter (d). Man drückt es mit einem befeuchteten Glasrohr von 10—15 *cm* Länge und 2,5 *cm* $\varnothing$ [7]) an den Stopfen, so daß eine Filterkammer mit porösem Boden entsteht. Anstatt der beschriebenen Anordnung kann man auch den Planktonfiltrierapparat von R. Kolkwitz[8]) benutzen. — *Ausführung:* Man saugt eine Wasserprobe von 100 *ccm* durch ein quantitatives Papierfilter, versetzt sie mit 5—10 Tropfen Salzsäure (a) und 2 Tropfen Kaliumjodid-

[1]) Journ. Dairy Science **19**, 553 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3487 (1936). — [2]) Nat. Butter Cheese Journ. **27**, Nr. 10, 6 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1816 (1936). — [3]) Lait **16**, 698 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1815 (1936). — [4]) Arch. Chemji Farmacji **2** (Mościski-Festnummer), 170 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). — [6]) Membranfilter-Gesellschaft m. b. H., Göttingen, Fabrikweg 2. — [7]) Bei größeren Filterscheibchen entsprechend weiter. — [8]) Literatur nicht angegeben.

lösung (b). Die feinen Nädelchen des ausfallenden Niederschlages filtriert man mittels der geschilderten Saugvorrichtung (e) ab, was man nach Aufwirbeln des Niederschlages mit 1—2 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser (c) wiederholt. Je nach der Silbermenge und dem Flächeninhalt des Scheibchens ist die Färbung hell-schokoladebraun bis dunkel-bronzefarben. Man vergleicht mit einer Standardreihe, die auf Scheibchen gleichen Durchmessers mit bekannten Silbermengen wie oben bereitet ist (Standardtafel für 0—20 γ Ag im Original). — Erfassungsgrenze und Fehler sind etwa 2,5 γ Ag/100 *ccm*. Durch Verwendung von 1 *l*-Proben wird die Genauigkeit verzehnfacht. Statt größere Volumina zu filtrieren, kann man auch kleinere Filterscheibchen benutzen. Die natürliche Farbe des Wassers hat keinen merklichen Einfluß auf den Ausfall der Bestimmung. Bei stärkerer Färbung (bei Trinkwasser selten) sind auch die Standards mit Probewasser statt mit destilliertem Wasser anzusetzen. Eine Ausscheidung von Eisenverbindungen u. a. findet unter den Versuchsbedingungen nicht statt; die Löslichkeit des Silbersulfids ist praktisch belanglos.

Zu der Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser von R. Baril[1]) wird eine Modifikation der colorimetrischen Dimethyl-p-phenylendiamin-Methode von R. Schmidt[2]) unter Verwendung eines Stufenphotometers benutzt. — *Reagenzien:* 1) 3 n-Salzsäure; 2) 3 n-Natronlauge (1 und 2 müssen nicht genau 3 n, aber einander äquivalent sein). 3) 0,1%ige neutrale Natriumcitratlösung. 4) 10%ige Citronensäurelösung. 5) 2%ige, farblose Lösung[3]) von reinem, nicht oxydiertem Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat. — Vor der Bestimmung werden a) Nitrite nach Schmidt[4]) durch Zusatz von 2 Tropfen 5%iger Natriumazidlösung zerstört; b) zur Entfernung der Halogene empfiehlt es sich, die Probe vor der Färbung bis zum Sieden zu erhitzen. — *Ausführung für nitrit- und halogenfreies Wasser:* 100 *ccm* des zu untersuchenden, nötigenfalls neutralisierten Wassers werden in einem 150 *ccm*-Kolben mit 2 *ccm* 3 n-Salzsäure (1) versetzt. Nach 5 min langem Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft[5]) gibt man 3 *ccm* 3 n-Natronlauge (2) zu, mischt durch, läßt wieder 5 min Luft hindurchstreichen, setzt 2 *ccm* Natriumcitratlösung (3) hinzu und mischt nochmals gründlich. Schließlich werden 3 Tropfen des Reagenses auf Mangan (5) und, nach kurzem Mischen, unverzüglich 3 *ccm* Citronensäurelösung (4) zugegeben. Man mischt wieder und photometriert in Absorptionsröhren von 150 *mm* Schichtlänge unter Vorschaltung von S 53 gegen optisch reines Wasser. Gesamtvolumen der gefärbten Lösung = 110 *ccm*. Farb- und Eichkurve (in Gegenwart von Fe) im Original. Die Färbung bleibt nach Beleuchtung mit der Stufenphotometerlampe etwa 30 min konstant. — Zur Kontrolle des Farbreagenses wird ein Standard wie oben, parallel mit der Hauptprobe, angefärbt.

---

[1]) Mikrochemie **18**, 250 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **51**, 1015 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 375 (1929). — [3]) Zur Bestimmung ist diese, höchstens eine ganz schwach rosa gewordene Lösung zu verwenden. — [4]) a. a. O. — [5]) Einzelheiten im Original.

Die Bestimmung des freien Chlors in gechlortem Wasser von L. A. Goldenberg[1]) ist eine stufenphotometrische Ausführungsart der Colorimetrie mittels o-Tolidins[2]). — *Reagenzien:* 1) Farbreagens: Käufliches o-Tolidin wird aus Alkohol 2mal umkrystallisiert. 2 *g* davon werden in einem Becherglas mit 10 *ccm* Salzsäure [1 Teil Salzsäure (D 1,18—1,19), 2 Teile Wasser] fein verrieben und mit 150—200 *ccm* destilliertem Wasser versetzt. Die Lösung wird quantitativ in einen 1 *l*-Meßkolben gebracht und mit destilliertem Wasser auf nicht ganz 500 *ccm* verdünnt. Schließlich gibt man 490 *ccm* Salzsäure (1:4) zu, mischt durch und füllt zur Marke auf. 2) Schwefelsäure (1:4). 3) 6 n-Schwefelsäure. 4) 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung. — Mit Hilfe 1) von frisch bereitetem Chlorwasser bekannten Gehaltes, 2) von redestilliertem kohlendioxydfreien Wasser wurde eine Farb- und Eichkurve konstruiert. Diese und die daraus berechneten Eichtabellen siehe im Original. — 0,00259 *mg* Cl_2 in 100 *ccm* Wasser können bei 50 *mm* Schichtdicke leicht nachgewiesen werden. Kleinere Mengen sind in 150 *mm*-Absorptionsröhren bestimmbar. Durch Temperaturschwankungen im Bereich von 5—25° wird die Farbintensität der Lösungen nicht beeinträchtigt. Die Farbschwächung durch Kohlendioxyd ist zu vernachlässigen. — *Ausführung:* 100 *ccm* Probewasser werden in einem auf 100 und 110 *ccm* markierten Meßkolben mit 5 *ccm* des erwähnten Farbreagenses nach (1) versetzt, gemischt, mit 2 *ccm* Schwefelsäure nach (2) versetzt, wieder gemischt, bis zur 2. Marke mit destilliertem Wasser ergänzt und nach einigen Minuten, unter Vorschaltung von S 43, photometriert (Schichtdicke 30—50 *mm*). Die Kompensationsküvette füllt man mit destilliertem oder mit Probewasser. Die Farblösung ist im Dunkeln mindestens 20 min haltbar und kann, so aufbewahrt, zur Wiederholung der Messung wieder in die Küvette gefüllt werden[3]). Der dem Ablesewert des Probewassers entsprechende Chlorgehalt in *mg/l* wird direkt den Eichtabellen entnommen. — Anwesenheit der sehr störenden Nitrite äußert sich in der Farbvertiefung, die bei Beleuchtung der Küvette mit der Stufenphotometerlampe eintritt und durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Die Störung durch Ferrisalze wird dadurch verhindert[4]), daß man, augenblicklich nach Zugabe des Farbreagenses nach (1), 2 *ccm* Schwefelsäure nach (2) zusetzt. Manganisalze werden nach einer Modifikation der Verfahrens von H. W. Adams und A. M. Buswell[5]) noch vor der Ausführung der Bestimmung durch Zusatz von 2—3 Tropfen Schwefelsäure nach (3) und 1 Tropfen

[1]) Mikrochemie **18**, 235 (1935). — [2]) Siehe insbesondere J. W. Ellms und S. J. Hauser, Ind. Eng. Chem. **5**, 915 (1913); **6**, 553 (1914); vergl. diese Ztschrft. **61**, 196 (1922); Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 1125 (1913). Andere amerikanische Verfasser siehe im Original. — [3]) Das Verblassen der Farblösung wurde zuerst beobachtet von F. R. Mc Crumb, Journ. New Engl. Water Works Ass. **41**, 386 (1927), von F. R. Mc Crumb und W. R. Kenny, Journ. New Engl. Water Works Ass. **42**, 410 (1928) und von N. J. Howard und R. E. Thompson, Journ. New Engl. Water Works Ass. **40**, 276 (1927). — [4]) Ellms und Hauser, a. a. O. — [5]) Journ. Americ. Water Works Ass. **25**, 1118 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 443 (1935).

Wasserstoffsuperoxydlösung nach (4) zu Manganosalzen reduziert und so unschädlich gemacht. Nach 5 min werden 5 *ccm* Reagens sowie 2 *ccm* Schwefelsäure nach (2) zugesetzt. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben. P. Haas.

Die mikrovolumetrische Bleibestimmung, als Vorarbeit zu einer Bestimmung des Bleis in Konservenbüchsen-Verzinnungen, neben anderen Kationen (insbesondere neben wesentlichen Fe- und Cu-Mengen) führte M. W. Gaptschenko[1]) aus. Bei der Pb-Fällung mit Natriumbisulfitlösung stören Cu, Fe, Al, Ni, Ag, Ca nicht[2]). Ba und Sn, insbesondere SnII, müssen jedoch vorher entfernt werden. Die Bestimmung läßt sich, auch bei 300facher Cu- oder Fe-Menge, nach der unter „Maßanalyse“[3]) angegebenen Vorschrift mit einer Fehlerbreite von höchstens 2% ausführen.

Zur Pb-Bestimmung neben Zinn (z. B. in einer Legierung) wird das Zinn durch Zersetzung der Legierung mit konz. Salpetersäure abgeschieden und das Blei in dem mit Ammoniak neutralisierten und mit Ammoniumacetat versetzten Filtrat bestimmt, wie unter „Maßanalyse“[3]), angegeben worden ist (Tabellen im Original). P. Haas.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Lacke. Den Nachweis und die Bestimmung von Lösungsmitteln und flüchtigen Flüssigkeiten in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln bespricht C. E. Watts[4]). Destilliert man aus Lacken die Lösungsmittel ab, so gehen zuerst die niedrig siedenden, teilweise wasserlöslichen Anteile über, dann folgen die höher siedenden, die sich schließlich nach Zusatz von Wasser destillieren lassen. Die Destillation unter vermindertem Druck zur leichteren Gewinnung der höher siedenden Anteile vermehrt jedoch die Verlustmöglichkeit für die niedriger siedenden, flüchtigeren Anteile. Lacke, die mit Milchsäureestern hergestellt sind, erfordern eine besondere Behandlung und sollen hier nicht besprochen werden. — Quantitative Bestimmung von Estern, Alkoholen und Gesamtkohlenwasserstoffen. *Analysen von Verdünnungsmitteln:* Man destilliert langsam mittels einer guten Fraktionierkolonne 250 *ccm* des Verdünnungsmittels ab, bis eine Dampftemperatur von 93° C erreicht ist. Bei 93° C werden alle Äthylverbindungen übergegangen sein. Wenn Isobutyl- oder sekundäre Butylverbindungen zugegen sind, so können kleine Mengen davon mit Äthylacetat unter 93° C übergehen. Das Volumen des Destillats wird gemessen. Ester, Kohlenwasserstoffe und Alkohole sowohl im Destillat wie im Rückstand werden, wie folgt, bestimmt: Ester werden in beiden

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1014 (1935). — [2]) W. N. Iwanow, Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 418 (1914); vergl. diese Ztschrft. **59**, 86 (1920); nach Iwanow stört auch Mg nicht. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **109**, 206 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 262 (1934).

durch Verseifen von je 2 *ccm* des Musters mit 25 *ccm* alkoholischer n-Natronlauge ermittelt. Man läßt die Mischung 1½ Stde. am Rückflußkühler kochen und titriert den Alkaliüberschuß mit n-Säure zurück. Das Verseifbare im Destillat berechnet man als Äthylacetat und rechnet von *g* je 100 *ccm* auf Volumprozent von 88%igem Handelsäthylester durch Division durch (0,9 × 0,88) um. Die Ester im Rückstand, über 93° C siedend, werden als Butylacetat berechnet und von *g* je 100 *ccm* auf Volumprozent von 92%igem Handelsbutylacetat durch Division durch (0,88 × 0,92) umgerechnet. — Kohlenwasserstoffe werden im Destillat und im Rückstand bestimmt, indem man 20 *ccm* des Musters mit 20 *ccm* 80%iger Schwefelsäure (80 *ccm* konz. Schwefelsäure, vermischt mit 20 *ccm* destilliertem Wasser) in einer einseitig zugeschmolzenen 50 *ccm*-Bürette mischt, tüchtig umschüttelt und dann über Nacht in aufrechter Stellung stehen läßt. Schließlich liest man den Prozentgehalt des Volumens der obenauf schwimmenden Schicht der Kohlenwasserstoffe ab. Man bekommt falsche Ergebnisse, wenn die Stärke der Schwefelsäure mehr als 3% von den angegebenen 80% abweicht. — Alkohole werden sowohl im Destillat als auch im Rückstand durch Mischen von 50 *ccm* des Musters mit 200 *ccm* Wasser in einem graduierten 250 *ccm*-Cylinder bestimmt. Der Prozentgehalt des Alkohols wird durch die Volumabnahme der oberen Schicht von den ursprünglichen 50 *ccm* ermittelt. Diese Bestimmung ist eine nur annähernde und daher nur als Kontrolle zu betrachten. Bei der endgültigen Bestimmung werden die Alkohole aus der Differenz bestimmt. Im Falle, daß man nicht genügende Mengen des Destillats oder des Rückstandes zu dieser Bestimmung zur Verfügung hat, kann man 10 oder 20 *ccm* des Musters mit einem gleichen Volumen von destilliertem Wasser in einer einseitig geschlossenen Bürette mischen. Ist das Muster auch ungenügend für die Bestimmung der Ester, Kohlenwasserstoffe und Alkohole, so kann man die Alkoholbestimmung weglassen oder schon von Anfang an eine größere Menge zur fraktionierten Destillation nehmen. Alkohole, die unter 93° übergehen, sollten ziemlich genau bestimmt werden: die Resultate der über 93° C destillierenden Alkohole fallen leicht etwas niedrig aus und zeigen nur die An- oder Abwesenheit freier höherer Alkohole an. Eine wertvolle Kontrolle kann durch Bestimmung der Ester und der Kohlenwasserstoffe im Muster nach obiger Vorschrift erhalten werden. Berechnet man dann die Ester als Butylacetat, so erhält man scheinbar zu hohe Resultate im Verhältnis Butyl- zu Äthylacetat.

In einem Gemisch aus 55,5 Kohlenwasserstoffen, 28,58 Ester und 16,0 Alkoholen, zusammen 100,08 Volumprozent, hatte man durch Fraktionieren gefunden:

	Kohlenwasserstoffe	Ester	Alkohole	
unter 93° C. .	15,28	6,82	13,44	
über 93° C. .	39,95	20,16	8,16	
zusammen	55,23	26,98	21,60	= 103,81 Volumprozent.

Errechnet man die Alkohole aus der Differenz, so erhält man:

Kohlenwasserstoffe	Ester	Alkohole
15,28	6,82	9,90
39,95	20,16	7,89
55,23	26,98	17,79 = 100,00 Volumprozent.

Demnach sind vorhanden: Kohlenwasserstoffe 55,0, Äthanol 10,0, Äthylacetat 7,5, hochsiedende Alkohole 7,5, hochsiedende Ester 20,0, zusammen 100,00%.

Analyse von Lacken: Man trennt die gesamten flüchtigen Anteile von den festen und analysiert die ersteren wie ein Verdünnungsmittel. Im allgemeinen beschränkt man sich auf die Prüfung tief- und hochsiedender Anteile. Von unverdünnten Lacken mittlerer Viscosität nimmt man 1030 *ccm* (man bringt an einem 1000 *ccm*-Meßcylinder eine obere 30 *ccm*-Marke an) und gießt sie in einen 3 *l*-Rundkolben; dann hat man in Wirklichkeit 1000 *ccm* umgeleert und das an den Wandungen des Cylinders Hängende berücksichtigt. Der Kolben ist mit 2 Thermometern zu versehen, von denen das eine bis in den Lack hinabreicht, das andere zur Ermittlung der Dampftemperatur dient. Der Kolben wird in ein Ölbad eingesetzt, dessen Temperatur gleichfalls kontrolliert wird. Man destilliert langsam und vorsichtig, bis die Dampftemperatur 93° C erreicht hat, sondert nun eine Fraktion ab, setzt — wenn der Lack noch ziemlich flüssig erscheint — die Destillation fort und treibt Höhersiedendes heraus, aber keinesfalls über 150—155° Ölbadtemperatur, wobei der flüssige Lack nicht über 110° C kommt. Bei dieser Temperatur wird die Destillation unterbrochen; wenn der Apparat soweit abgekühlt ist, daß man ihn anfassen kann, gibt man 500 *ccm* destilliertes Wasser hinzu und erwärmt wieder. Man setzt die Destillation fort, bis man 1100 *ccm* Gesamtdestillat, trocknes und wäßriges, aufgefangen hat. Man untersucht die Destillate gegen Ende auf einen Gehalt an Lösungsmitteln durch Prüfen des Geschmacks und durch Behandeln einer kleinen Menge mit wasserfreier Pottasche. Zuweilen muß man zum völligen Heraustreiben der Lösungsmittel einen zweiten Anteil von 300 *ccm* Wasser nachfüllen. Ist die Destillation beendet, so wird der wäßrige Teil einschließlich der zu den Prüfungen benutzten Anteile mit Pottasche getrocknet und zu dem nicht wäßrigen, über 93° gesammelten Destillat hinzugegeben; das Trocknen der höher siedenden Flüssigkeiten ist viel leichter und vollständiger, wenn man die niedrig siedenden Anteile nicht dabei hat. Man kann nun nach dem Trocknen alles mischen und die Bestimmung der Alkohole, Ester und Kohlenwasserstoffe wie oben ausführen; jedoch lassen sich die hoch siedenden Lösungsmittel besser identifizieren, wenn die Äthylverbindungen nicht zugegen sind.

Identifizierung der flüchtigen Bestandteile: Die Destillationstemperaturen geben schon viele Aufschlüsse, weshalb sie aufmerksam zu beobachten sind. So wird Petroläther erkannt; auch Aceton ist leicht nachzuweisen. Verseifbare Ester zeigen ein typisches Celluloselösungsmittel an; sie sind durch Siedepunkt und Wasserlöslichkeit, Lösefähigkeit für Nitrocellulose und — nach der Trennung von Kohlenwasserstoffen — an ihrem Geruch kenntlich. Ihr annähernder prozentischer Anteil nach

dem Volumen kann durch fraktionierte Destillation des Anteils an Nichtkohlenwasserstoffen festgestellt werden. Zur Ermittlung der Lösungs- und Verdünnungsmittel in einem Normallack oder Verdünnungsmittel vom Alkohol-Estertypus mischt man 500 oder 1000 *ccm* (je nach Gehalt an Kohlenwasserstoffen) des Musters sorgfältig mit dem gleichen Volumen kalter Schwefelsäure (auf 80 *ccm* konz. Schwefelsäure 20 *ccm* destilliertes Wasser) unter sorgfältigem Abkühlen, um Verdampfungsverluste oder Zersetzung durch die beim Mischen frei werdende Wärme zu vermeiden. 85%ige Phosphorsäure wäre vorzuziehen, ist aber viel teurer, auch gibt Schwefelsäure nachweisbar genauere Resultate. Haben die vorausgegangenen Bestimmungen und die Destillation gezeigt, daß die niedrig siedenden Anteile Äthylverbindungen sind, so kann man die weitere Behandlung dieses Teils sparen, es sei denn, daß die genaue Feststellung der möglicherweise anwesenden niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe erforderlich ist. — Der ganze nach den quantitativen Bestimmungen der Kohlenwasserstoffe, der Ester und der Alkohole übrig bleibende Anteil des Hochsiedenden wird mit einem gleichen Volumen 80%iger Schwefelsäure behandelt; dann läßt man die Mischung in einem Scheidetrichter absitzen und läßt die untere Schicht: Alkohollösung-Ester-Schwefelsäure ab. Die obenauf schwimmende Kohlenwasserstoffschicht wird auf ihre Zusammensetzung geprüft und die Anwesenheit von Naphtha, Toluol und Xylol durch die Wechselbeziehungen der Siedepunkte und spezifischen Gewichte der Anteile bestimmt, so daß es leicht ist, die Anwesenheit des ersteren in Mischungen mit den beiden anderen Anteilen zu erkennen. Ein Schaubild [Abb. 50[1])] zeigt die spezifischen Gewichte von Lackverdünnungsmitteln in Form von Naphtha-Toluol-Gemischen. Zur Ermittlung der wirklichen Zusammensetzung solcher Kohlenwasserstoffgemische benutzt man folgendes Verfahren: 50 *ccm* des Gemisches mißt man in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen, gibt 100 *ccm* annähernd 100%ige Schwefelsäure [die man durch Mischen von 50 *ccm* rauchender Schwefelsäure, welche etwa 20% Schwefeltrioxydüberschuß enthält, mit konz. Schwefelsäure (D 1,835) hergestellt hat] hinzu, verschließt die Flasche und schüttelt sorgfältig 3mal wenigstens eine viertelstündige Reaktionsperiode hindurch, gießt dann den Kolbeninhalt in einen graduierten 250 *ccm*-Cylinder mit Glasstopfen und liest nach 1 Stde. den Prozentgehalt an Petroleumkohlenwasserstoffen aus dem Volumen der oberen Schicht ab, während die Steinkohlenteer-Kohlenwasserstoffe völlig sulfoniert worden sind. Die Anwesenheit von Xylol kann durch Nitrieren der

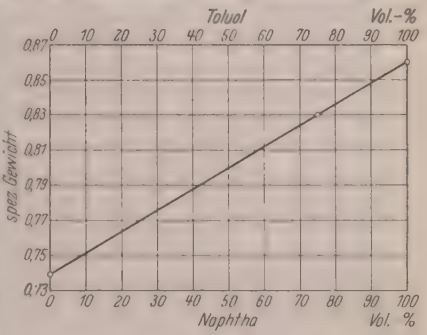


Abb. 50.

[1]) Bei Abb. 50 ist zu beachten, daß die untere Zahleneinteilung von links nach rechts mit 100 beginnen und mit 0 enden muß.

Kohlenwasserstoffmischung mit 2 Teilen Schwefel- und 1 Teil Salpetersäure festgestellt werden; die krystallinen Nitrierungsprodukte werden von der überschüssigen Säure getrennt, mit Wasser gewaschen und bei 60° C getrocknet. Trinitrotoluol ist in Äthanol löslich und schmilzt bei 78—80° C, Trinitroxylol ist darin unlöslich und schmilzt bei 180—182° C. Die Schwefelsäurelösung der Alkohole und Ester wird langsam mit dem wenigstens dreifachen Volumen an destilliertem Wasser verdünnt, wobei man zu Beginn vorsichtig eine Erhitzung der Mischung vermeidet. Man destilliert mittels einer kurzen Fraktionierkolonne die Alkohole und Ester mit Wasser ab und entfernt das Wasser durch Aussalzen mit Pottasche, worauf man die getrocknete Mischung auf Ester- und Alkoholgehalt, wie oben angegeben, analysiert. Bei geringen Mengen genügen 2 *ccm* zur Esterbestimmung; der Alkoholgehalt wird aus der Differenz bestimmt. Braucht man diese Zahlen, so muß man die getrockneten Lösungsmittel durch nochmalige Destillation von der Pottasche trennen, die sonst bei der Verseifung stören würde. Die Verseifung geschieht dann wie folgt: Zerstoßene Ätznatronstangen oder -perlen im Gewicht von etwa $^1/_3$ des Gewichtes der Alkohol-Estermischung werden in der gleichen Anzahl *ccm* destilliertem Wasser unter beständigem Umrühren (um die entstehende Wärme auszunutzen) gelöst, nach völligem Lösen wird abgekühlt und auf je 2 Raumteile des angewendeten Wassers je 1 Raumteil Methanol zugesetzt. Diese alkalische Mischung gibt man dann vorsichtig zu der Alkohol-Estermischung, die sich in einem genügend geräumigen Rundkolben befindet, kocht ½ Stde. am Rückflußkühler unter einer gut fraktionierenden Kolonne, destilliert sodann die bekannte Menge des zugesetzten Methanols ab, stellt sie zur Seite, destilliert sodann die Alkohole ab und trocknet die nassen Fraktionen mit Pottasche. Durch wiederholte Fraktionierungen zerlegt man die Alkoholmischung und macht 5—10 *ccm*-Fraktionen der einzelnen scheinbar reinen Fraktionen, um den theoretischen Siedepunkt des erwarteten Alkohols als Führer zu benutzen und um damit Identitätsnachweise, wie den Brechungsindex und den Chlorzink-Salzsäurenachweis zur Charakterisierung eines primären, sekundären oder tertiären Alkohols zu führen. Man hat nun die Alkohole der ursprünglichen Ester und alle ursprünglich vorhandenen hochsiedenden freien Alkohole zu identifizieren wie folgt: Man ermittelt a) die Volumverteilung der verschiedenen anwesenden Fraktionen in Prozenten, b) die Brechungsindices aller Fraktionen und führt c) die Chlorzink-Salzsäureprüfung aller Fraktionen nach H. J. Lucas[1]) aus: Man stellt das Reagens durch Lösen von 136 *g* (1 Mol) wasserfreiem Zinkchlorid in 105 *g* (1 Mol) konz. Salzsäure unter Kühlen her. Darauf bringt man zu 12 *ccm* des Reagenses in einem Kölbchen oder Reagiercylinder 2 *ccm* des Alkohols, verschließt mit einem Korkstopfen und schüttelt. Alkohole unter Hexyl sind in dieser Reagensmenge löslich, aber tertiäre Alkohole reagieren so schnell, daß eine Trennung des tertiären Chlorids als eine obere Schicht fast sofort bemerkbar wird. Ist ein sekundärer Alkohol zugegen, so wird die klare Lösung in etwa 5 min wolkig; beim

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 802 (1930).

Stehen über Nacht wird eine deutliche obere Schicht sichtbar. Ein primärer Alkohol zeigt keinen Wechsel außer einem geringen Dunkelwerden bei längerem Stehen. Man kann bei Anwendung größerer Mengen von Alkohol und Reagens in graduierten Meßcylindern die Methode einigermaßen quantitativ gestalten, wenn man als Vergleichsobjekte bekannte Alkohole oder Alkoholmischungen benutzt und die hervorgebrachten abgeschiedenen Schichten mißt. Isopropyl-, sekundäre Butyl- und sekundäre Amylalkohole reagieren in alkalischer Lösung mit Jod bei Zimmertemperatur unter Bildung eines gelbweißen Jodoformniederschlags. — Watts hat in einer Tabelle die Eigenschaften der gebräuchlicheren Lösungsmittel außer dem leicht zu charakterisierenden Äthylacetat zusammengestellt (S. 376).

Eine weitere Bestätigung kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes von 3,5-Dinitrobenzoat nach G. B. Malone und E. E. Reid[1]) sowie nach S. P. Mulliken[2]) erbracht werden. Sekundärer Butylalkohol kann durch seinen Siedepunkt, seine sehr positive Chlorzink-Salzsäurereaktion und die Jodoformprobe, ferner durch seinen bezeichnenden Geruch gekennzeichnet werden. Watts gibt noch eine Vorschrift zur Bestimmung sekundärer Butylverbindungen in Mischung mit Normalbutylverbindungen an: Man erwärmt 10 *ccm* des Verdünnungsmittels oder des flüchtigen Anteils eines Lackes in genau 50 *ccm* wäßriger n-Kalilauge, in eine verschließbare Flasche eingewogen, 3—4 Stdn. am Rückflußkühler unter häufigem Schütteln unter Anwendung eines langen Kühlers, was zur völligen Verseifung der Ester hinreicht. Die verseifte Mischung titriert man alsdann bis zur Neutralität mit 0,25 n-Schwefelsäure und berechnet die Ester als Kontrolle vorläufiger quantitativer Bestimmung. Die neutralisierte Lösung verdünnt man mit etwa 1000 *ccm* destilliertem Wasser, destilliert die Alkohole in etwa 75 *ccm* Wasser ab, füllt das Destillat zu 150 *ccm* auf, mischt sorgfältig, pipettiert einen aliquoten Teil von 25 *ccm* in einen 500 *ccm*-Kolben, der 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,35) enthält, setzt langsam unter beständigem Umschwenken aus einer Bürette 50 *ccm* n-Kaliumdichromatlösung hinzu und mäßigt dabei die Temperatur auf 10—15° C, läßt $^1/_2$ Stde. stehen, nachdem man den Rest der Dichromatlösung zugegeben hat, verdünnt dann auf 600 *ccm*, destilliert und sammelt 250 *ccm* des Destillates in einer in ein Wasserbad von 15° C eintauchenden Flasche. Man mischt die 250 *ccm* Destillat sorgfältig und behandelt einen aliquoten Teil (25 *ccm*) zur Bestimmung des Methyläthylketons nach Messingers Methode wie folgt: 50 *ccm* n-Kalilauge werden mittels eines Cylinders in einen 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht, die obigen 25 *ccm* vom 250 *ccm*-Destillat zugegeben und 50 *ccm* 0,1 n-Jodlösung aus einer Bürette unter beständigem Schütteln zugesetzt. Man läßt bei Zimmertemperatur etwa 20 min stehen (säuert mit einer entsprechenden Menge n-Schwefelsäure an. K. F.) und titriert dann den Jodüberschuß mit 0,05 n-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurück. Man macht mit den Reagenzien

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3424 (1929); vergl. diese Ztschrft. **109**, 136 (1937). — [2]) A Method for Identification of Pure Organic Compounds. I, S. 168 (1904).

Ester	Siedebereich oder Siedepunkt °C	Brechungsindex	Chlorzink-Salzsäure-Probe	Jodoformprobe
n-Butylacetat	117,7	1,3993	Vollkommen klare Lösung, keine obere Schicht beim Stehenlassen	Keine
Sekundäres Butylacetat	90—101	1,397	Dicke obere Schicht	Positiv innerhalb 1 min
Gärungs-Amylacetat	78—130,5	1,361—1,406 Hauptfraktion von 120—130,5° C = 1,406	In keiner Fraktion eine obere Schicht	Im Amylalkoholbereich keine, in der niedrig siedenden Fraktion eine Spur
Amylacetat aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen	110—135	Die Mischung der Alkohole = 1,4078 Hauptfraktion 117—119° C = 1,406 Letzte Fraktion 134—135° C = 1,413	Obere Schicht in allen Fraktionen	Positiv in 5 min oder weniger in allen Fraktionen
Amylacetat aus gesättigten Kohlenwasserstoffen	117—137	1,404—1,410 Hauptfraktion von 120—136° C = 1,410	Obere Schicht in den ersten Fraktionen; vergänglich über 130° C.	Positiv in Fraktionen unter 120° C. Starker Niederschlag bei 117—120° C Fraktion. Spur nur über 120° C.
Acetate höherer Alkohole durch Katalyse mit Isobutylacetat	105—130	1,388—1,420 Hauptfraktion von 106—112° C = 1,396	Obere Schicht nur in den letzten Fraktionen	Negativ in allen Fraktionen.

einen blinden Versuch. Berechnung: (*ccm* Thiosulfatlösung für blinden Versuch — *ccm* Thiosulfatlösung für das Muster)

$$\times \frac{\text{Normalitätsfaktor der Thiosulfatlösung} \times 60 \times 0{,}01935 \times 100}{\text{Gewicht des Musters (10 ccm)}}$$

$$= \% \text{ sekundäres Butylacetat.}$$

Eine Anmerkung zur Analyse von Nitrocelluloselacken bringt H. Anderson[1]). Man gießt langsam 10—15 *g* Nitrolack in überschüssiges Benzol, sammelt die ausgefällte Nitrocellulose und das Pigment auf tariertem Filter, wäscht mit Benzol aus, trocknet und wägt. Den Rückstand digeriert man mit 200 *ccm* Aceton, filtriert das Pigment ab, wäscht mit Aceton aus und wägt. Die Nitrocellulose gewinnt man aus der Acetonlösung zurück. Den Abdampfrückstand des Benzolfiltrats prüft man auf Harze und Weichmachungsmittel, zu deren Bestimmung man wie folgt verfährt: 20 *g* Nitrolack werden mit 20 *ccm* Wasser gemischt und in einer Schale zur Trockne verdampft; der Rückstand wird in 10 *ccm* Aceton gelöst und die Lösung mit 5 *g* trocknem Sand verrieben. 5 *g* dieser Mischung digeriert man mehrmals mit Alkohol, dampft den alkoholischen Extrakt der Weichmachungsmittel ein und wägt. Dieser Rückstand enthält gegebenenfalls auch Schellack, der mit Boraxlösung extrahiert wird. Andere Harze extrahiert man aus dem Sandrückstand mit Toluol. Die Lacklösungsmittel bestimmt man durch Dampfdestillation, Prüfung auf Verseifungszahl, Siedeverhalten usw.

Das Tonometer zum Studium von Farbe und Glanz weißer Filme bespricht L. A. Wetlaufer[2]). Die im Handel befindlichen Weißfarben haben bekanntlich mehr Farbunterschiede („Nuancen") als alle anderen Gruppen von Vollfarben. Diese Unterschiede sind aber sehr wichtig für die Qualität eines Weißstoffes, und die Kontrolle etwaiger Farbänderungen eines Materials, z. B. durch Vergilben, ist daher nötig. Teilt man die Eigenschaften der Weißfarben ein, so sind die 3 wichtigsten Punkte der Glanz oder die totale Reflexion, die Färbung gegen ein reines Weiß und die Ausdehnung dieser Abweichung. Letzteres nennt man die „Tiefe" der Farbe. R. Ridgway[3]) spricht von Gradabstufungen zwischen einer vollen Farbe und Weiß oder Schwarz als dem „Ton" und dieser Ausdruck wird von Wetlaufer in seiner Arbeit gebraucht. — Eine strittige Frage der letzten Jahre war die Konstruktion eines brauchbaren Farbmessungsapparats, und erst das Tintometer von A. Pfund kam der Lösung des Problems näher, den Gelbton oder Blauton eines weißen Gewebes zu messen, indem man ein komplementär gefärbtes Glas in die Reflexionsrichtung des Musters einschaltet. Wetlaufer beschreibt ein Instrument, welches das Vielfachreflexionsprinzip des Pfundschen Apparats benutzt, aber normalerweise die Menge von Gelbglas mißt, die in die Reflexion von Normalweiß eingeschaltet werden muß, um die Farbe des Musters zu erreichen. Man hat Normalgelbgläser von guter Gelbhaltbarkeit in eingeteilten Abstufungen, um den Bereich

[1]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **18**, 88 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3132 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 376 (1934). — [3]) Colour Standards and Nomenclature S. 17 (1912).

der Gelbtöne zwischen Grüngelb und Rotgelb zu decken, wie sie gewöhnlich bei weißen Stoffen anzutreffen sind. Der Verwendungsbereich des Apparats ist sehr groß, besonders für die Kontrolle der Fabrikationsvorgänge, zum Studium der Filmdicke und der Alterungserscheinungen bei verschiedenen Expositionsbedingungen. Während die Apparate von J. Razek, P. J. Mulder[1]), C. W. Keuffel und A. Esser[2]) und A. Pfund Mittel heranziehen, um Farbstoffdifferenzen durch Skalenablesung oder durch Erscheinen wirklicher Farbe darzustellen, benutzt das „Tonometer" beide Darstellungsarten. Man kann einerseits eine Opalscheibe mit Blauton, die das Gelb des reflektierten Lichtes aufheben soll, in einen Farbschieber einsetzen und andererseits einen Schwarzschieber benutzen, der die Helligkeit der beiden zu betrachtenden Felder des Normalweiß und des Musters auszugleichen hat, wobei beide mit Meßskalenvorrichtung ausgestattet sind. Ferner verwendet man ein Grünglas, das die Farbdifferenzen deckt und ebenfalls eine Skala zum Einstellen und Messen hat. Durch Beleuchtung mit einer besonderen „Mazdaspotlight"-Lampe kann man eine Bestimmung mittels dieses Apparats, der $28 \times 22 \times 15\,cm$ Größe hat, in wenigen Minuten ausführen. Die Normalweißplatte wird hergestellt, indem man über einem Stück Milchglas von passender Größe etwas Magnesiumband verbrennt, wobei sich das Glas mit einer gleichmäßigen, etwa 0,05 *mm* dicken Schicht von Magnesiumoxyd überzieht. Eine Farbmessung ergibt dann einen Wert von 39,3 Y (= Yellow-Gelb) und zeigt damit an, daß die Opalglasscheibe 39,3 Punkte auf der blauen Seite von Rein-Weiß ist. Das Schwarzstreifenphotometer wird zu gleicher Zeit kontrolliert und sollte einen Wert von + 67,5 liefern, also anzeigen, daß das Milchglas 67,5 Punkte auf der grauen Seite von Rein-Weiß ist. Kontrollversuche, ausgeführt von verschiedenen Beobachtern, zeigten nach einigem Einarbeiten gute Übereinstimmung. Der Verfasser hat zur Zeit 5 Farbschieber im Gebrauch mit Nr. 1—5, d. h. vom grünsten Gelb bis zum rötesten Gelb. In allen praktischen Fällen sind Filme, die gelber als das Milchglas sind, auch heller; selten kommt ein stark gelber, weniger heller Film vor. Dann kann zur Erlangung des Farbmaßes nicht der Schwarzstreifen zum Ausgleich benutzt werden, sondern man benutzt einen besonderen Rolladenverschluß über dem Lichteintritt zum Kasten als Helligkeitsausgleich. Wetlaufer führt eine Reihe von Prüfungen von Emailfarben vor, die lufttrocken aufgetragen 6 Monate dem zerstreuten Licht ausgesetzt und unter gleichzeitiger Kontrolle der Einflüsse von Temperatur und Lagerung auf Helligkeitsabnahme untersucht worden sind. — Einzelheiten und Resultate sind im Original einzusehen.

Die Kauri-Butanolprobe auf Lösungsfähigkeit besprechen E. L. Baldeschwieler, W. J. Troeller und M. D. Morgan[3]). Sie gehen von den Untersuchungsmethoden für Firnis- und Lackverdünnungsmittel, der Kauri-Butanolprobe, dem Anilinpunkt, dem Dimethylsulfatwert und dem Verdünnungsverhältnis aus und beleuchten die Gründe,

[1]) H. A. Gardner, Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 6. Edition S. 113 (1933). — [2]) a. a. O., S. 108. — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 374 (1935).

die für die ausschließliche Anwendung der ersteren bei ihren Arbeiten maßgebend waren: a) Die Kauri-Butanolprobe und das Verdünnungsverhältnis[1]) teilen Petroleumlösungsmittel nach ihrer Stellung in der aromatischen Reihe ein. b) Vorschriften für die Anwendung sowohl von Petrol-Lösungsmitteln als auch von Lackverdünnungsmitteln[1]) schließen oft ein Mindestmaß an Kauri-Butanolwert ein. c) Die Kauri-Butanolprobe ist ein besonders empfindlicher Anzeiger zum Nachweis des Wechsels der Stellung in der aromatischen Reihe, mehr als das Verdünnungsverhältnis[1]). Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Kauri-Butanolprobe in einer neuen Vorschrift der Verfasser sehr befriedigend arbeitet und unabhängig von den großen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung bei der Herstellung verwendeter Kaurigummisorten ist. Die Kauri-Butanolprobe wurde 1931 vom Paint and Varnish Superintendends Club of the Philadelphia District[1]) offiziell angenommen. Der Kauri-Butanolwert eines Lösungsmittels wird erklärt als die Anzahl *ccm* eines Lösungsmittels, die zu 20 *ccm* der Normalkaurilösung bei 77° F (= 25° C) zugesetzt werden muß, damit ein genügender Niederschlag des Gummis entsteht, so daß ein bedrucktes Blatt Papier (10 Punkt-Druck) verwischt erscheint und unleserlich wird, wenn man es durch die die Lösung enthaltende Flasche betrachtet. In der Praxis wägt man die Kaurilösung in eine 200 *ccm*-Extraktionsflasche mit flachem Boden ein. Man hält sie mit der Hand in ein auf 25° C gehaltenes Wasserbad, am besten in einer breiten Krystallisierschale, und legt das bedruckte Papier unter diese Glasschale. Nachdem sich (nach etwa 5 min) die Temperatur ausgeglichen hat, gibt man das zu untersuchende Lösungsmittel aus einer Bürette ziemlich rasch zu, bis sich eine bleibende Trübung gebildet hat, und dann tropfenweise bis zum oben erwähnten Endpunkt. Die Menge Lösungsmittel, die man bis zur Unleserlichkeit des Druckes zuzusetzen hat, wird im allgemeinen nicht mehr als 0,5 *ccm* betragen. Es ist klar, daß, wenn man ähnliche Flaschen stets für diese Titration verwendet, dieselbe Flüssigkeitsschicht für Lösungsmittel von gleichem Kauri-Butanolwert verglichen werden wird. Die Fehlergrößen beim Vergleichen von Lösungsmitteln mit verschiedenem Kaurikopalwert, die durch verschiedene Flüssigkeitsschichttiefe verursacht werden, überschreiten nicht 0,3 *ccm*, was weniger ist als der der Methode anhaftende Fehler, doch kann man diese Fehler durch Einstellen der Normal-Kauri-Butanollösung gegen Lösungsmittel von hohen und niederen Kauri-Butanolwerten ausgleichen. Die Normal-Kauri-Butanollösung wird hergestellt, indem man 100 *g* sorgfältig ausgesuchten Kaurikopalgummi mit 500 *g* n-Butylalkohol (Siedepunkt zwischen 114,4 und 116,6° C) versetzt, die Mischung gelinde in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben erhitzt, abkühlen läßt und nach 96 Stdn. in einen reinen, trocknen, immer gut verschlossenen Kolben abgießt. Während die Verfasser bisher n-Butanol dieses Siedepunktsbereiches benutzt haben, ziehen sie jetzt ein neuerdings erhältliches Material vom Siedepunkt 116—119° (n-Butanol, chemisch rein, siedet bei 117,7°) vor. Verschiedene Forscher, wie L. C.

[1]) J. R. Stewart, Americ. Paint Varnish Mfrs. Assoc. Circ. **378**, 143 (1931).

Beard, W. L. Shipp, W. E. Spelshouse[1]), schlagen n-Heptan und Toluol, J. R. Kiehl[2]) chemisch reines Benzol als Lösungsmittel vor und messen deren Lösungskraft am Kauri-Butanolwert, so daß sie ein „n-Heptan-Toluol- oder Benzoläquivalent" bekommen. Die Resultate dieses Verfahrens werden in einer Reihe von Tabellen und Schaubildern erläutert, gipfeln aber in dem Satz, daß es unmöglich ist, eine Normalkaurilösung mit 100 Benzoläquivalent einzustellen, und daß durch die verschiedenen nötigen besonderen Bestimmungen die Methode zu umständlich wird. Diese Schwierigkeiten wollen die Verfasser dadurch überwinden, daß sie von jeder Normallösung die n-Heptan- und Benzoläquivalente bestimmen und diese Werte gegen die Lösekraft der „Lösung A" der beiden Kohlenwasserstoffe aufzeichnen. Die Lösung A hat einen Kauri-Butanolwert von 103,0 gegen Benzol und von 26,2 gegen n-Heptan bei einer Lösungskraft von 100 gegen Benzol, bezw. 25,4 gegen n-Heptan. Man kann nun eine gerade Linie zwischen den beiden Punkten ziehen, auf der dann die Lösekraft, die jedem beliebigen Kauri-Butanolwert entspricht (wie er mit dieser besonderen Normallösung erhalten worden ist) direkt abgelesen werden kann. Baldeschwieler und seine Mitarbeiter bringen noch eine auf die Arbeiten der oben genannten Forscher sich gründende Korrektur, die sie durch weitere Beispiele mit Tabellen belegen, und stellen Fehlergrenzen von höchstens 2%, im Mittel 1%, fest, was als eine in der Methode liegende zulässige Abweichung zu betrachten ist. Auch mit Mischungen von Kohlenwasserstoffen wurden gute Ergebnisse gewonnen: bei einer Mischung von 60% Heptan mit 40% Benzol betrug die Abweichung höchstens 0,8%. Mit gewissen höheren Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Hydronaphthalin, wurden dagegen keine befriedigenden Resultate erzielt: die Fällung des Gummis findet nur unvollkommen in Form eines durchscheinenden Gels statt.

Über die von L. Clément, G. Rivière und A. Honnelaitre in ihren verschiedenen Arbeiten vorgeschlagenen Methoden für die Untersuchung und Kontrolle der Malerfarben und -lacke ist an dieser Stelle[3]) bereits von anderer Seite berichtet worden. Es sei daher nur noch auf die Prüfung der mit Acetylcelluloselacken bedeckten Leinwand hingewiesen, wie sie Clément, Rivière und Honnelaitre[4]) durchführen. Zunächst wird Technisches besprochen: Pinselanstrich und Zerstäuberauftragung, Schichtdicke und Quadratmetergewicht, Trockenzeit, Spannung, Durchdringbarkeit und Verbrennbarkeit-Entflammbarkeit. Bei dieser Gelegenheit wird der Nitrocellulose Erwähnung getan. Während ein Acetylcellulosefilm unter 250° C noch keine brennbaren Gase abgibt und erst bei 300° so reichlich, daß sich eine Reihe kleiner Flämmchen bildet, die aber noch nicht das Feuer auf den Film selbst übertragen, beobachtet man bei Nitrofilmen schon zwischen 160 und 170° C eine Entflammung, der stets die rasche und völlige Verbrennung des ganzen Musters folgt. Die mechanischen Eigenschaften der angestrichenen Leinwand werden mittels des Dynamometers festgestellt.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 307 (1933). — [2]) Americ. Paint Varnish Mfrs. Assoc. Circ. **319**, 585 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 158 (1935). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **17**, 533 (1934).

Zur Viscositätsbestimmung von Lithographenfirnis bringt C. J. Opp[1]) eine Vorschrift: Die absolute Viscosität von Druckfirnissen mißt man nach der Kugelfallmethode mittels eines Meßcylinders mit einer markierten Fallstrecke von 15 *cm* Länge. Der Cylinder wird mit dem zu prüfenden Material gefüllt, mit einem durchbohrten und mit durchgestecktem Glasrohr versehenen Korkstopfen verschlossen und 20 min lang in ein Wasserbad von 25° C gestellt, worauf man durch das eingesteckte Rohr Stahlkugeln von $^1/_{16}$ Zoll (= 1.585 *mm*), $^1/_8$ Zoll (= 3.18 *mm*) und $^5/_{32}$ (= 3.97 *mm*) Zoll Durchmesser in die Flüssigkeit fallen läßt und die Fallzeit mit der Stoppuhr mißt. Bei dunklen Firnissen bringt man hinter dem Cylinder eine elektrische Lampe an. Aus der Fallzeit berechnet man die absolute Viscosität in Poisen nach der Stokeschen Formel. Die Werte stimmen mit denen nach der Capillarmethode bis auf ½% überein. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Zur Bestimmung von Methylsalicylat, Menthol und Campher in Mischungen schlagen H. J. Hosking, F. D. Snell und F. M. Biffen[2]) nachstehendes Verfahren vor: Man wägt etwa 20 *g* der Substanz in einen Kolben und destilliert im Dampfstrom unter Benutzung eines wirksamen Kühlers so lange, bis keine öligen Bestandteile mehr übergehen; dann spült man das Kühlsystem mit 50 *ccm* Äther aus und bringt diesen samt Destillat in einen Scheidetrichter, zieht mit diesen 50 *ccm* Äther auch das Destillat aus und wiederholt dies mit weiteren 50 *ccm* Äther. Da wegen der Löslichkeit des Äthers in Wasser die wäßrige Schicht auch noch etwas Menthol und Campher enthalten kann, so sättigt man diese mit Kochsalz, extrahiert sie mit zwei weiteren 50 *ccm*-Portionen Äther und filtriert die vereinigten Ätherextrakte durch ein trocknes Papierfilter in eine gewogene enghalsige Flasche mit Glasstopfen. Man dampft die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad ab und entfernt den Ätherrest unter mäßigem Vakuum bei Zimmertemperatur. Dies verursacht allerdings geringe Menthol- und Campherverluste durch Verdunstung. Als Kontrolle für die späteren Resultate wägt man Flasche und Extrakte: dadurch erhält man das Gesamtgewicht für Methylsalicylat, Menthol, Campher und etwas Öl, welches aus der Salbengrundlage mit überdestilliert wurde. Man gibt nun 25 *ccm* einer annähernd n-Kalilauge in absolutem Methanol in die Flasche oder einen abgewogenen Teil davon, wenn die Menge groß genug war, und erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler. Dann dampft man die Hauptmenge des Methanols auf dem Wasserbad ab und titriert mit 0,5 n-Salzsäure. Ebenso titriert man einen aliquoten Teil der benutzten alkoholischen Kalilauge als blinden Versuch; die Differenz gibt dann die zur Verseifung des Methylsalicylats verbrauchte Menge KOH: Dann sind

$$ccm\ 0{,}5\ \text{n-Kalilauge} \times 0{,}07605 \times \frac{100}{\text{Gewicht des Musters}} = \%\ \text{Methylsalicylat}.$$

[1]) Americ. Ink Maker **12**, Nr. 6, 13 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1851 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 254 (1934).

Nach der Titration bringt man den Flascheninhalt mit Wasser in einen Scheidetrichter, spült die Flasche mit Äther und extrahiert die Lösung 2mal mit je 50 *ccm* Äther, sättigt dann mit Kochsalz, extrahiert mit zwei weiteren 50 *ccm*-Portionen Äther wie oben, filtriert durch ein trocknes Filter in eine gewogene, trockne, enghalsige Glasstöpselflasche und dampft die Hauptmenge des Äthers auf einem Wasserbad ab. Wie oben beendet man die Ätherentfernung bei mäßigem Vakuum bei Zimmertemperatur und wägt. Das Gewicht gibt eine Kontrolle für die Ausbeute an Menthol + Campher und möglichenfalls etwas Öl aus der Salbengrundlage; der Gewichtsverlust ist eine Kontrolle für das durch Verseifen bestimmte Methylsalicylat. Man gibt nun in die Flasche 10 *ccm* Essigsäureanhydrid und 1 *g* wasserfreies Natriumacetat, läßt 1 Stde. lang gelinde am Rückflußkühler kochen, kühlt ab und spült in einen Scheidetrichter über, wäscht 2—3mal mit Wasser, vermeidet aber zu heftiges Schütteln; ein Zusatz von Kochsalz unterstützt das Verhüten einer Emulsionsbildung. Dann wäscht man mit sehr verdünnter Natronlauge oder 2 n-Sodalösung bei gerade alkalischer Reaktion, schließlich noch 1mal mit destilliertem Wasser aus, scheidet sorgfältig ab und führt durch Waschen mit neutralisiertem absoluten Methanol in eine trockne Flasche über. Es ist unnötig, das gewöhnlich empfohlene sorgfältige Trocknen mit Chlorcalcium bei der Acetylierungsmethode für Menthol durchzuführen. Man verseift das acetylierte Menthol, indem man es 1 Stde. lang am Rückflußkühler mit 25 *ccm* methylalkoholischer n-Kalilauge gelinde erhitzt, behandelt einen blinden Versuch in gleicher Weise, kühlt ab, verdünnt mit Wasser und titriert Muster und blinden Versuch mit 0,5 n-Salzsäure. Die Differenz entspricht dem zur Verseifung des acetylierten Menthols verbrauchten Alkali. Berechnung:

$$ccm\ 0{,}5\text{ n-Kalilauge} \times 0{,}0781 \times \frac{100}{\text{Gewicht des Musters}} = \%\ \text{Menthol}.$$

Zieht man diesen Wert von dem vorher erhaltenen Gewicht ab, so erhält man den %-Gehalt an Campher + Öl. Um den Camphergehalt zu ermitteln, zieht man den Flascheninhalt wie oben mit Äther aus, verdampft den Äther in einer gewogenen Krystallisierschale auf dem Wasserbad und wägt, um einen Wert für Menthol und Campher zu erhalten. Ist aller Äther verjagt, so bringt man die Schale in einen Trockenschrank bei 100° C; Menthol und Campher verflüchtigen sich, der Rückstand ist das Öl aus der Salbengrundlage, welches mit Wasserdampf flüchtig war. Eine Berechnung, bei der das durch Verseifung bestimmte Menthol berücksichtigt wird, ergibt die Menge des Camphers. Ein Fehler entsteht, wenn das Muster ein trocknendes Öl enthält. Die tatsächliche Praxis hat ferner ergeben, daß die aus der Salbengrundlage mit Wasserdampf übergehende Ölmenge zu vernachlässigen und nur bei sehr genauen Bestimmungen in Rechnung zu setzen ist. — Eine nach dieser Methode analysierte Mischung aus 76% Lanolin, 10% weißem Paraffinöl, 10% Methylsalicylat, 2,0% Menthol und 2% Campher ergab 10,05% Methylsalicylat, 1,87% Menthol und 2,18% Campher.

K. Fresenius.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Zur Bestimmung von Quecksilber in Eingeweiden benutzen C. Newcomb, S. R. Naidu und K. S. Varadachar[1]) die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids. Nachdem man die organische Substanz mittels Salpeter- und Schwefelsäure zerstört hat, destilliert man das Quecksilber als Chlorid aus der heißen Schwefelsäure mit einem Salzsäuregasstrom ab, was bei einer dem Siedepunkt der Schwefelsäure naheliegenden Temperatur vollständig geschieht. Man benutzt dazu folgenden Apparat: Ein 500 *ccm*-Destillierkolben A mit seitlichem, schräg abwärts gerichteten Ansatzrohr wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein gerades Glasrohr bis fast auf den Boden reicht. Das Glasrohr ist durch ein 2mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit einer Waschflasche B so verbunden, daß es dort eben unter dem doppelt durchbohrten Stopfen dieses Gefäßes endigt. Die andere Bohrung nimmt ein gerades Glasrohr auf, welches bis fast auf den Boden der Waschflasche reicht. Die Waschflasche von 300 *ccm* Inhalt ist mit konz. Salzsäure halb gefüllt. Das Ansatzrohr des Destillierkolbens führt in ein anderes, weiteres Glasrohr C etwa 75 *mm* tief hinein und ist mit demselben durch ein beide Rohre umfassendes Stück Gummischlauch verbunden. Dieses Rohr C führt durch den Kork eines zweiten 500 *ccm*-Destillierkolbens D, welcher etwa 300 *ccm* destilliertes Wasser enthält, und ist am unteren Ende so weit abwärts gebogen, daß es fast auf den Boden des mit dem Halse schräg aufwärts und seinem Übergangsrohr steil aufwärts gerichteten Kolbens D reicht. An das Übergangsrohr schließt sich ein mit Wasser gefüllter Liebigscher Kaliapparat und dahinter ein ebenfalls mit Wasser gefülltes Péligotröhrchen, an welches endlich eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Der zweite Destillierkolben D, dessen kugeliger Teil über einem Trichter mit Ablaufrohr angebracht ist, kann durch Wasser gekühlt werden.

Man bringt eine entsprechende Menge der zu untersuchenden Eingeweide in den 500 *ccm*-Kolben A, den man aus dem übrigen Apparat herausgenommen hat, gibt langsam und ohne Erhitzen konz. Salpetersäure zu, bis eine heftige Reaktion beginnt. Läßt die Reaktion nach, so gibt man weitere Mengen Salpetersäure zu, bis die Zersetzung vollständig und eine gelbe Lösung gebildet ist. Dann wird der Kork aufgesetzt, das Rohr gegen den Boden des Kolbens D gerichtet und nun werden die Absorptionsapparate angeschlossen. Man beginnt dann zu saugen, gibt durch das gerade Rohr langsam etwa 50 *ccm* konz. Schwefelsäure und heizt nun den Kolben, bis weiße Dämpfe innen im Kolben zu erscheinen beginnen. Einer Neigung zum Verkohlen des Inhalts von A begegnet man durch zeitweisen Zusatz von etwas konz. Salpetersäure. Der durch die Schwefelsäure infolge des Saugens durchstreichende Luftstrom verhindert, daß die Korkstopfen angegriffen werden, und zu gleicher Zeit fördert er die Zerstörung der organischen Substanz. Nach einiger Zeit unterbricht man das Heizen, filtriert den Inhalt des Absorptionskolbens D,

[1]) Analyst 60, 732 (1935).

des Kaliapparats und des Péligotröhrchens in ein Becherglas, um die Lösung von übergegangenen Fettsäuren zu befreien, wäscht Gefäße und Filter aus, fügt die Waschwässer zum Filtrat, behandelt dieses Filtrat, welches Salpetersäure und salpetrige Säure enthält, mit Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung, um die salpetrige Säure zu oxydieren, und entfärbt wieder mit Oxalsäure. Man leitet dann durch Wasser gewaschenen Schwefelwasserstoff ein und fällt so das Quecksilber als Sulfid. Der Niederschlag, welcher etwa $^1/_3$ des Gesamtquecksilbers entspricht, enthält eine ziemliche Menge Schwefel. Man läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter ab, wäscht den Niederschlag mehrmals mit Wasser und bringt die Waschwässer auf das Filter, während man die Hauptmenge des Niederschlages im Becherglas zurückhält, löst in Bromwasser, gießt die Lösung auf das Filter und sammelt Filtrat und Waschwässer aus Becherglas und Filter in einem Kolben. Diese Bromlösung hebt man bis später auf. Man bringt nun in den Absorptionskolben D, in den Kaliapparat und das Péligotröhrchen frisches Wasser, setzt den Apparat zusammen, schließt auch die konzentrierte Salzsäure enthaltende Waschflasche mittels ihres Verbindungsrohres an den Destillationskolben A an, beginnt zu saugen und zu heizen und fährt damit 3 Stdn. lang fort. Zum Schluß nimmt man den Apparat auseinander und wäscht den Inhalt des Absorptionskolbens, des Kaliapparates und des Péligotrohres in ein Becherglas, fällt das Quecksilber als Sulfid wie oben, filtriert, wäscht aus, löst in Bromwasser, vereinigt beide Bromlösungen, kocht sie bromfrei, säuert mit Salzsäure an und fällt das Quecksilber abermals als Sulfid, filtriert durch einen gewogenen Goochtiegel, wäscht aus, trocknet und wägt. Diese Methode der Brombehandlung zur Befreiung des Niederschlages von Schwefel ist dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff vorzuziehen. — Die Methode hat sich sehr gut bewährt, auch wenn neben Quecksilber Wismut, Kupfer und Blei anwesend waren. ArsenIII geht mit dem Quecksilber über; führt man es jedoch vor der Destillation durch Kochen mit Salpetersäure in die fünfwertige Form über, so destilliert später das Quecksilber allein, während Arsen in der Schwefelsäure zurückbleibt und dort quantitativ bestimmt werden kann. — Die Möglichkeit eines Quecksilberverlustes beim Abkochen des Bromüberschusses aus einer verdünnten Quecksilberbromidlösung war schon früher[1]) untersucht worden und wurde bei dieser Gelegenheit weiter erforscht. Man fand, daß eine 0,1%ige Quecksilberchloridlösung, welche so lange destilliert worden war, bis jede Spur einer Bromfärbung verschwunden war, keine Spur von Quecksilber an das Destillat abgegeben hatte. Bei konz. Lösungen wurde ein Verlust festgestellt; er ließ sich aber verhindern, wenn man der zu destillierenden Flüssigkeit Chlorkalium zusetzte. Dann war auch bei weitgehender Destillation kein Quecksilber im Destillat nachzuweisen, wie eine mitgeteilte Probedestillation erkennen ließ. Auch bei der Schwefelkohlenstoffextraktionsmethode war kein Quecksilberverlust nachzuweisen. K. Fresenius.

[1]) C. Newcomb, Analyst **60**, 759 (1935).

Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden.

Von

Erich Reichel.

[Eingegangen am 10. Juni 1937.]

Bisher hat es an einer die Leistungsfähigkeit einer quantitativen Bestimmungsmethode kurz und genau kennzeichnenden zahlenmäßigen Bezeichnungsweise gefehlt. Wohl ist es üblich, die Leistungsfähigkeit quantitativer Analysenmethoden durch Angabe des der Bestimmung zugänglichen Gewichtsbereiches sowie des bei demselben zu erwartenden absoluten, bezw. prozentischen Fehlers der Bestimmung zu kennzeichnen, doch fehlte es bisher an der Möglichkeit, dies durch eine einzige Zahlenangabe zu tun, die in gleicher Weise sowohl die erzielbare Genauigkeit als auch die für die Bestimmung notwendige Stoffmenge berücksichtigt. Die Güte einer Methode fand bisher gewöhnlich durch Angabe des (durchschnittlichen) absoluten, bezw. des aus demselben errechneten prozentischen Fehlers ihren Ausdruck. Gegen beide Arten der Angabe ist einzuwenden, daß sie keine eindeutige Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer Methode erlauben, weil einerseits die für eine quantitative Bestimmung notwendige Stoffmenge an sich ein sehr wichtiger Faktor ist (an dessen Größe man oft wesentlich interessiert sein kann), dieser Faktor aber unterdrückt erscheint, andererseits die Angabe des absoluten Fehlers allein wenig besagt, der prozentische Fehler aber eine Funktion der bestimmten Stoffmenge ist, da der absolute Fehler (oft nahezu) konstant ist. Die Dinge liegen doch so, daß man zu wissen wünscht, einerseits, welche Stoffmenge eine Analysenmethode zu ihrer Durchführung erfordert, bezw. welchen Stoffmengenbereich die Methode normalerweise beherrscht, andererseits, mit welchem Fehler die Methode bei der angewendeten Menge behaftet ist. Zur gleichzeitigen Berücksichtigung dieser beiden Faktoren sei ein neuer Begriff vorgeschlagen, die „methodische Güte" einer quantitativen Bestimmungsmethode.

Durch diese Namengebung sei auch gleich ausgedrückt, daß andere Faktoren, namentlich solche wirtschaftlicher Art, wie Zeitbedarf, Arbeits- und Materialaufwand einer Methode, die natürlich ebenfalls, besonders für die Betriebspraxis, eine große Rolle spielen, als Bewertungsgrundlage hierbei ausscheiden. Es bleibt natürlich unbenommen, auch diesen Faktoren einen entsprechenden Ausdruck zu verleihen und dem Begriff

der „methodischen Güte" den der „wirtschaftlichen Güte" gegenüberzustellen. Zweck dieses neuen Begriffes soll sein, ein objektives Maß zu schaffen, das geeignet ist, als zahlenmäßige Beurteilungs-, bezw. Vergleichsgrundlage für die Güte verschiedener Bestimmungsmethoden zu dienen. Für die üblichen gewichts- und maßanalytischen Verfahren der Makroanalyse mag eine solche Kennzeichnung keine übermäßige Bedeutung haben, und zwar, wie hier vorausgeschickt sei, schon aus dem Grund nicht, weil sich die meisten Makroverfahren nicht wesentlich, d. h. größenordnungsmäßig, in ihrer Leistungsfähigkeit voneinander unterscheiden. Anders aber liegt die Sache schon, wenn colorimetrische oder andere physikalische Verfahren und mikroanalytische Methoden mit in Vergleich gezogen werden sollen. Namentlich zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit von quantitativen Methoden zur Spurenbestimmung ist eine solche Möglichkeit durchaus erwünscht. Auch die fallweise Auswahl des günstigsten Analysenverfahrens könnte durch die vorgeschlagene Bewertungsmethode sehr erleichtert werden, abgesehen vom erzieherischen Wert, den die Einführung dieser Bewertung auf Studierende und Praktiker ausüben würde.

Dem vorgeschlagenen Gütebegriff sollen folgende Eigenschaften zukommen:

1. Die zur Durchführung einer quantitativen Bestimmung notwendige absolute Stoffmenge und der bei Anwendung dieser Stoffmenge auftretende durchschnittliche Fehler sollen gleich entscheidend für die „methodische Güte" der betreffenden Methode sein.

2. Die „methodische Güte" soll nur durch positive Zahlenwerte ausgedrückt werden, und zwar so, daß einer größeren Güte auch größere Zahlenwerte entsprechen.

Zu 1. wäre ergänzend festzulegen, daß die bestimmbare Stoffmenge in Grammen angegeben werden soll. Der Fehler, der prinzipiell als absoluter Fehler oder prozentischer Fehler anzugeben ist, wird, wie noch ersichtlich werden wird, vorteilhaft als prozentischer Fehler in die Formel eingeführt.

Unter Berücksichtigung des unter 1. und 2. Angeführten ergibt sich für die „methodische Güte" folgende Bewertungsformel:

$$\text{Güte} = \frac{k}{\text{Stoffmenge } (g) \times \text{ prozentischem Fehler}} \quad \ldots \quad \text{(I)}$$

oder, da die bestimmte Stoffmenge auch gleich ist Einwage × Gehalt der Probesubstanz an dem zu bestimmenden Bestandteil (wobei der Gehalt in der Form 1 Gewichtsteil auf insgesamt a Gewichtsteile anzugeben ist, da bei Angabe des Prozentgehaltes sich auch negative Gütewerte ergeben könnten), auch:

$$\text{Güte} = \frac{k}{\text{Einwage } (g) \times \text{ Gehalt} \times \text{ prozentischem Fehler}} \quad \ldots \quad \text{(II)}$$

Den Proportionalitätsfaktor (k) wird man, wie üblich, gleich 1 wählen; demnach hat definitionsgemäß eine Methode die Güte 1, die bei einer bestimmten Stoffmenge von 1 *g* einen prozentischen Fehler von 1 aufweist.

Die Zweckmäßigkeit dieser Formel ergibt sich auf Grund folgender Überlegung. Die Güte einer Methode muß um so größer sein, je kleiner die absolute Stoffmenge ist, die sie zu bestimmen erlaubt, und je kleiner der prozentische Fehler ist, welcher der Methode bei dieser Stoffmenge zukommt. Die so definierte Güte besitzt die Dimension $g^{-1} \cdot$ Fehlerprozent^{-1}*).

Die Güteeinheit ist relativ klein. Die Güte der allgemein angewendeten makroanalytischen Verfahren beträgt etwa 20—100.

Einige Beispiele sollen nun die Anwendung der Formel zeigen:

1. Beispiel. Mengen von 0,01—0.200 *g* Kupfer lassen sich leicht bei einiger Sorgfalt in schwefelsaurer Lösung elektroanalytisch auf 0,2 *mg* genau bestimmen. Der prozentische Fehler beträgt in diesem Fall für die angenommenen Grenzmengen 2% bezw. 0.1%. Die formelmäßige Ausrechnung nach I ergibt in beiden Fällen:

$$G = \frac{1}{10^{-2}.2} = 50 \quad \text{und} \quad G = \frac{1}{2.10^{-1}.10^{-1}} = 50,$$

also denselben Wert. Der prozentische Fehler ist, wie schon erwähnt, von der bestimmten Stoffmenge abhängig: er ist um so kleiner, je größer diese ist. Die Güte einer Methode kann aber von der jeweils bestimmten Stoffmenge nicht abhängig sein, sondern sie soll gewissermaßen eine individuelle Größe der Methode darstellen, was auch — wie man sieht — formelmäßig der Fall ist.

2. Beispiel. Nickelmengen von etwa 0.005—0.040 *g* lassen sich als Dimethylglyoximnickel leicht auf etwa 0.1 *mg* genau bestimmen, da die angewendete Fällungs- und Wägungsform sehr vorteilhaft ist. Dies entspricht einem prozentischen Fehler von 2% bezw. 0.25%: die Ausrechnung ergibt:

$$G = \frac{1}{5.10^{-3}.2} = 100, \text{ bezw. } G = \frac{1}{4.10^{-2}.2,5.10^{-1}} = 100.$$

3. Beispiel. Die übliche maßanalytische Bestimmung des Eisens in schwefelsaurer Lösung mit 0.1 n-Permanganatlösung umspannt etwa den Bereich von 0,0100 *g* bis 0,2800 *g*. Der absolute Titrierfehler beträgt im günstigsten Fall 1 Tropfen = 0,04 *ccm*, der prozentische Fehler demnach 2,2%, bezw. 0,08%. Die Güte ergibt sich zu:

$$G = \frac{1}{10^{-2}.2,2} \approx 45, \text{ bezw. } G = \frac{1}{2,8.10^{-1}.8,0.10^{-2}} \approx 45.$$

*) Der Prozentbegriff ist an sich dimensionslos, doch würde seine Weglassung einen sinnstörenden Mangel bedeuten.

4. Beispiel. Wird bei der erwähnten Titration statt der 0,1 n-Maßlösung eine 0,02 n-Lösung angewendet, so wird eine Eisenmenge von etwa 0,002 *g* bis 0,050 *g* bestimmbar. Wegen der gegen früher 5mal verdünnteren Maßlösung kann die Titration nun wohl nur auf 2 Tropfen = 0,08 *ccm* genau erfolgen. Der Fehler beträgt somit 4,4%, bezw. 0,176%; die Ausrechnung ergibt:

$$G = \frac{1}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}4} \approx 114, \text{ bezw. } G = \frac{1}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}76 \cdot 10^{-1}} \approx 114.$$

Die Methode ist gegen früher 2,5mal leistungsfähiger geworden, wie die Zahlen dartun.

5. Beispiel. Wesentlich günstigere Verhältnisse erzielt man, wenn man nicht nur die Maßlösung verdünnt, sondern außerdem eine Mikrobürette von kleinem Tropfenvolumen und feiner Teilung anwendet und überdies zur Verringerung des Titrierfehlers einen Redoxindikator oder die potentiometrische Indikation verwendet und das Titriervolumen stark verkleinert.

Unter diesen Bedingungen ist es möglich, wie J. Knop und Olga Kubelková[1]) gezeigt haben, Eisenmengen von 0,5—1 *mg* auf etwa 0,002 *mg* genau zu bestimmen. Dies entspricht bei einer Menge von 1 *mg* einem Fehler von 0,2%. Die Güte ergibt sich daher zu:

$$G = \frac{1}{10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 5000!$$

6. Beispiel. Nun sei im Vergleich zu Beispiel 1 die mikrogewichtsanalytische Bestimmung des Nickels betrachtet. Sie gestattet, Mengen von etwa 0,2—2 *mg* mit einem absoluten Fehler von 0,002 *mg* zu bestimmen. Dies entspricht bei 0,2 *mg* Nickel einem Fehler von 1%. Die Güte dieser Methode ist daher:

$$G = \frac{1}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 5000!$$

Die Beispiele 5 und 6 beweisen daher schlagend den Wert mikroanalytischer Methoden. Zu denselben ist natürlich auch eine Reihe physikalischer Verfahren zu zählen wie spektrometrische, radiometrische und colorimetrische Bestimmungen, die sich meist durch eine sehr hohe Güte auszeichnen. So gestattet z. B. ein von mir und L. Stuzin[2]) ausgearbeitetes colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von kleinen Nickelmengen in Eisenerzen, Nickelmengen von 0,03—0,1 *mg* auf 0,001 *mg* genau zu bestimmen. Die Ausrechnung ergibt eine Güte von:

$$G = \frac{1}{10^{-4} \cdot 1} = 10000!$$

---

[1]) Diese Ztschrft. **77**, 125 (1929), **100**, 161, (1935). — [2]) Erscheint demnächst in dieser Ztschrft.

7. Beispiel. Nach den von Fritz Haber und J. Jaenicke[1]) ausgearbeiteten Methoden zur Goldbestimmung im Meer- und Rheinwasser können noch Mengen von 10^{-8} g Gold mit einem Fehler von etwa 5% bestimmt werden. Die Rechnung ergibt die enorme Güte der Methode von:

$$G = \frac{1}{10^{-8} \cdot 5} = 2 \cdot 10^7!$$

Wie man vergleichsweise aus den Beispielen der Makro- und Mikro-Nickelbestimmung und der Makro- und Mikro-Eisenbestimmung ersieht, läßt sich im allgemeinen der prozentische Fehler einer Bestimmungsmethode durch Vergrößerung der zu verarbeitenden Probemengen herabdrücken, aber die Güte der Methode erfährt dadurch sinngemäß keine Veränderung. Methodische Güte und prozentische Genauigkeit sind streng zu trennende Begriffe. Im Gegensatz zur prozentischen Genauigkeit kann die methodische Güte, wie die Formel ganz richtig anzeigt, nicht durch Vergrößerung der angewendeten Probemenge gesteigert werden, sondern nur durch Verbesserung, bezw. Verfeinerung der Methode selbst.

Während viele quantitative Bestimmungsmethoden in Abhängigkeit von der Probemenge einen (nahezu) konstanten absoluten Fehler aufweisen und damit auch eine über den ganzen Bestimmungsbereich konstante Güte aufweisen, zeigt der absolute Fehler mancher Methoden einen bestimmten „Gang".

Ein hierher gehöriger Typus sind z. B. jene gewichtsanalytischen Methoden, bei denen der Fehler in erster Linie durch die inkonstante Zusammensetzung des Niederschlages bedingt wird. In solchen Fällen hat man es im Gegensatz zu den früher erwähnten, viel häufigeren Fällen mit Methoden von annähernd konstantem prozentischen Fehler zu tun. Man wird in einem solchen Fall zur Berechnung der Güte die kleinste bestimmbare Menge und den durchschnittlichen prozentischen Fehler in die Formel einsetzen.

Andere, besonders physikalische Methoden geben wegen veränderlicher Empfindlichkeit der Ablesung zum Auftreten eines Beobachtungsoptimums Veranlassung, zeigen daher innerhalb des Bestimmungsbereiches ein Fehlerminimum. In solchen Fällen müßte entweder die mittlere Güte der Methode aus dem mittleren absoluten Fehler errechnet werden, was praktisch wohl häufig der Fall sein wird, oder es müßte die variable Güte für verschiedene Bezirke des Bestimmungsbereiches angegeben werden.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß sich bei gegebener Güte einer Methode und bei gegebenem (zulässigem) prozentischen Fehler

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **147**, 156 (1925) und Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 303 (1927); vergl. diese Ztschrft. **78**, 468 (1929).

leicht die zur Durchführung der Bestimmung notwendige Einwage errechnen läßt. Die hierzu dienliche Formel lautet:

$$\text{Einwage } (g) = \frac{1}{\text{Güte} \times \text{prozentischem Fehler} \times \text{Gehalt}} \quad \ldots \quad \text{(III)}$$

wobei der Gehalt der Probesubstanz an dem zu bestimmenden Stoff — wie schon früher erwähnt — in der Form 1 Gewichtsteil auf insgesamt a Gewichtsteile anzugeben ist. Folgendes Beispiel soll die Anwendung der Formel verdeutlichen:

In einem Mineral seien Spuren eines Bestandteiles, dessen Gehalt mit 10^{-5} veranschlagt wird, zu bestimmen. Zur Verfügung steht eine Methode von der Güte 5000; weiter soll ein prozentischer Fehler von 2 zulässig sein. Wie groß muß die Einwage sein? Die Ausrechnung ergibt:

$$\text{Einwage} = \frac{1}{5 \cdot 10^{3} \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 10\,g.$$

Die Richtigkeit der Formel ergibt sich aus der Überlegung, daß die Einwage der Güte, dem zulässigen prozentischen Fehler und auch dem Gehalt der Probesubstanz an dem zu bestimmenden Stoff umgekehrt proportional sein muß. Auch die dimensionsmäßige Nachprüfung der Formel bestätigt ihre Richtigkeit. Selbstverständlich ist wohl, daß die gewählte Bestimmungsmethode den zulässigen prozentischen Fehler auch wirklich nicht überschreitet; man muß also auch diesem Umstand bei der Auswahl der Methode Rechnung tragen. Diese Vorsicht ist, wie aus schon früher Erwähntem hervorgeht, besonders dann am Platz, wenn es sich um eine Bestimmungsmethode mit konstantem prozentischen Fehler handelt. In diesem Fall ist zu beachten, daß durch Vergrößerung der zu bestimmenden Stoffmenge der prozentische Fehler nicht unter den für den ganzen Bestimmungsbereich der Methode charakteristischen Größenwert herabgemindert werden kann. Man muß sich in einem solchen Fall eben mit der der Methode eigenen durchschnittlichen, prozentischen Genauigkeit begnügen und wird sich bezüglich der zu verarbeitenden Stoffmenge an die untere Grenze des von der Methode umspannten Mengenbereiches halten.

Dies wird durch die Formel automatisch besorgt, wenn man, wie schon erwähnt, bei der Berechnung der Güte die untere bestimmbare Stoffmenge der Berechnung zugrunde legt.

Bemerkt sei noch, daß die Richtigkeit der Formeln I und II nicht mathematisch „beweisbar" ist. Die Schaffung des Gütebegriffes ist Sache der Definition. Lediglich die Anerkennung der Brauchbarkeit und Zweckmäßigkeit dieses Begriffes ist entscheidend für seine Ingebrauchnahme.

Die Richtigkeit der Formel III ergibt sich zwangsläufig bei anerkanntem Gütebegriff.

Mit den vorstehenden Ausführungen glaube ich den Vorteil, den die Einführung des Begriffes der methodischen Güte bringen kann, genügend dargetan zu haben. Es bleibt nun der Fachkollegenschaft überlassen, zu diesem Vorschlag Stellung zu nehmen.

Leoben, Lehrkanzel für Hüttenchemie und Technische Elektrochemie an der Montanistischen Hochschule, 9. Juni 1937.

Mangan als Katalysator bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumbromat.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der kgl. Pázmány Péter-Universität, Budapest
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki).

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

[Eingegangen am 18. Juni 1937.]

Die Kaliumbromat-Meßlösung wurde für oxydimetrische Titrationen im Jahre 1893 durch St. Györy[1]) in die analytische Praxis eingeführt. Seitdem ist die Anwendung dieser Lösung weitgehend verbreitet: I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[2]) empfehlen sie besonders zur oxydimetrischen Titration der Arsen-, Antimon-, Thallium- und Hydrazinsalze.

Die Verfasser wünschten das Anwendungsgebiet der Kaliumbromat-Meßlösung im Aufgabenkreis der Oxydimetrie zu erweitern und untersuchten deshalb in den nachstehenden Versuchen, ob es möglich ist, das Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe einer Kaliumbromat-Meßlösung oxydimetrisch zu bestimmen.

Die Orientierungsversuche zeigten folgendes: 20 *ccm* einer etwa 0,1 n-Wasserstoffsuperoxydlösung wurden mit Wasser auf 25 *ccm* verdünnt und mit 25 *ccm* n-Salzsäure angesäuert. Nach Hinzufügen von 10 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumbromat-Meßlösung färbt sich die bis dahin farblose Lösung durch das ausgeschiedene Brom gelb und diese gelbe Farbe bleibt etwa 10 min lang bestehen. Wenn der Versuch derart abgeändert wird, daß nach dem Hinzufügen von 10 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumbromat-Meßlösung zu der auf die gleiche Art wie vorhin vorbereiteten Lösung nur 3 min lang gewartet wird, bis die gelbe Farbe des ausgeschiedenen Broms an Intensität zunimmt, und nun etwa 1 *g* Manganosalz in der Flüssigkeit gelöst wird, so entfärbt sich diese in einer Sekunde unter lebhaftem Brausen. Wenn nun die Titration mit der 0,1 n-Kaliumbromatlösung fortgesetzt wird, so nimmt die Flüssigkeit erst nach Verbrauch von

[1]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — [2]) Textbook of quantitative inorganic analysis, S. 608 (1936).

weiterer, 10 *ccm* der Meßlösung eine gelbe Farbe an, behält diese aber nun ständig.

Die in den Orientierungsversuchen beobachteten Erscheinungen deuten die Verfasser folgendermaßen. Zunächst reduzieren sich in dem sauren Medium das Wasserstoffsuperoxyd und die Bromsäure gegenseitig unter Sauerstoffbildung nach folgender Gleichung:

$$3\,H_2O_2 + HBrO_3 \rightleftarrows 3\,H_2O + HBr + 3\,O_2 \quad \ldots\ldots \text{(I)}$$

Wenn sich nun der in Laufe der Reaktion gebildete Bromwasserstoff anhäuft, so tritt er rascher mit der Bromsäure in Reaktion als das Wasserstoffsuperoxyd und es entsteht nach Gleichung II freies Brom:

$$5\,HBr + HBrO_3 = 3\,Br_2 + 3\,H_2O \quad \ldots\ldots \text{(II)}$$

Das gebildete freie Brom reagiert unter diesen Umständen nur sehr langsam mit dem Wasserstoffsuperoxyd, und aus diesem Grunde bleibt die Flüssigkeit längere Zeit von dem ausgeschiedenen Brom gelb gefärbt. Wenn man nun irgendein Mangansalz in der Flüssigkeit löst, so oxydiert das in der Lösung enthaltene freie Brom einen kleinen Teil des Manganosalzes zu Manganisalz im Sinne der umkehrbaren Gleichung III:

$$2\,MnO + Br_2 + H_2O \rightleftarrows Mn_2O_3 + 2\,HBr \quad \ldots\ldots \text{(III)}$$

Das so entstandene Manganisalz reagiert sofort mit dem Wasserstoffsuperoxyd und geht wieder in Manganosalz über nach Gleichung IV:

$$Mn_2O_3 + H_2O_2 = 2\,MnO + H_2O + O_2 \quad \ldots\ldots \text{(IV)}$$

Es ist aus den beiden letzteren Gleichungen ersichtlich, daß das Mangan bei der gegenseitigen Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds und des freien Broms als Katalysator wirkt.

Wir mußten nun feststellen, welche Menge an Manganosalz zweckmäßig bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes mit Kaliumbromat als Katalysator anzuwenden ist, weiter mußte ermittelt werden, wieviel und was für eine Säure zum Ansäuern der zu untersuchenden Lösung angewendet werden soll.

Aus den betreffenden Versuchen ergab sich, daß es keineswegs günstig ist, sehr wenig Manganosalz zu nehmen, weil dann die Geschwindigkeit der zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd und dem freien Brom verlaufenden Reaktion nicht genügend groß ist. Man kann aber auch nicht sehr viel Manganosalz nehmen, weil die Eigenfarbe des Manganosalzes die zu untersuchende Lösung schwach rosa färbt und folglich die Endreaktion nicht scharf genug beobachtet werden kann. Unsere Versuche ergaben, daß es am zweckmäßigsten ist, 1 *g* Manganosalz als Katalysator in der Flüssigkeit zu lösen. Wir beobachteten auch, daß das Manganosalz seine katalytische Wirkung in Gegenwart von Chlorid-Ionen günstiger ausübt als in Gegenwart von Sulfat-Ionen; es gibt aber

auch in der Chlorid-Ionen-Konzentration ein Optimum, dessen Überschreiten eine Verminderung der katalytischen Wirkung des Manganosalzes hervorruft. Zum Ansäuern der Lösung verwendeten wir Salzsäure. Die obere und untere Grenze des Ansäuerns wird durch folgende Umstände bestimmt: wird die Lösung allzusehr angesäuert, so vermindert man dadurch die Geschwindigkeit der gegenseitigen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds und des freien Broms: die Reaktion verzögert sich also gegen Ende der Titration. Wird dagegen zu wenig Säure angewendet, so wird dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kaliumbromat und Bromwasserstoff vermindert: nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes der Titration reagiert also der nächste Tropfen überschüssiger Kaliumbromatlösung nur langsam mit dem im Laufe der Titration entstandenen Bromwasserstoff und das dabei entstehende freie Brom, das den Endpunkt der Titration anzeigt, wird nur langsam gebildet: folglich wird leicht über den richtigen Endpunkt hinaus titriert. Nach unseren Erfahrungen scheint es am zweckmäßigsten zu sein, die Titration **in 0,5 n-salzsaurem Medium durchzuführen.**

In Anbetracht der erwähnten Umstände ist also das folgende Verfahren am geeignetsten, das Wasserstoffsuperoxyd unter Anwendung von Manganosalz als Katalysator mit einer 0,1 n-Kaliumbromatlösung **oxydimetrisch zu bestimmen:**

Das Volumen der zu untersuchenden, neutralen, Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Flüssigkeit wird mit Wasser auf 25 *ccm* ergänzt: 1 *g* krystallisiertes Manganochlorid wird darin gelöst. Sodann werden 25 *ccm* n-Salzsäure hinzugesetzt. Zu der so vorbereiteten Flüssigkeit wird so lange 0,1 n-Kaliumbromat-Meßlösung hinzugefügt, bis die zu untersuchende Lösung — etwa 0,5 -1,0 *ccm* vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes — eine blaßgelbe Farbe annimmt. Nun erwärmt man die Flüssigkeit auf 40°, wartet, bis die durch die sich entwickelnden Sauerstoffblasen trübe Flüssigkeit klar wird, und setzt nun jeden weiteren Tropfen der Meßlösung einzeln in Abständen von 15—20 Sekunden hinzu, bis die Flüssigkeit von dem letzten Tropfen dauernd gelb gefärbt wird.

Bei der Bestimmung muß darauf geachtet werden, daß die zu untersuchende Lösung in einem „weißen" Kolben titriert wird. Die erste blasse Gelbfärbung kann leicht beobachtet werden, wenn in einem ähnlichen „weißen" Kolben 1 *g* Manganochlorid in 25 *ccm* Wasser gelöst unter Zusatz von 25 *ccm* n-Salzsäure zum Vergleich benutzt wird. Zum Schluß der Titration ist es zweckmäßig, die folgende Vergleichslösung anzuwenden: Man löst 0,10 *g* Kaliumbromid in 25 *ccm* Wasser und fügt 25 *ccm* n-Salzsäure hinzu: zu der so erhaltenen Flüssigkeit mißt man aus einer Feinpipette mit 0,01 *ccm*-Teilung genau 0,05 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung. Die zu untersuchende Lösung wird bis zum Farbton dieser durch das ausgeschiedene Brom blaßgelb gefärbten Lösung titriert.

Selbstverständlich werden 0,05 *ccm* von dem Volumen der verbrauchten 0,1 n-Kaliumbromat-Meßlösung abgezogen. Es ist zweckmäßig, die Titrationen bei Tageslicht vorzunehmen.

Diese Vorschriften sollen möglichst genau eingehalten werden; eine starke Veränderung der Versuchsbedingungen beeinflußt den Gang der katalytischen Reaktion.

Die in Tabelle I angeführten Versuche führten wir nach dem obigen Verfahren aus. Die untersuchte Wasserstoffsuperoxydlösung wurde durch Verdünnen der entsprechenden Menge von „Perhydrol" (Merck) und 100 *ccm* n-Salzsäure auf 1000 *ccm* hergestellt.

Tabelle I.

Eingemessen: Ungefähr 0,1 n-H_2O_2-Lösung		
10,00 *ccm*	20,00 *ccm*	30,00 *ccm*
Berechnet: 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung		
10,02 *ccm*	20,04 *ccm*	30,06 *ccm*
Verbraucht: 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung		
10,01 *ccm*	20,04 *ccm*	30,11 *ccm*
10,01 „	20,06 „	30,10 „
10,00 „	20,04 „	30,09 „
10,02 „	20,05 „	30,10 „
10,02 „	20,04 „	30,09 „
10,01 „	20,04 „	30,09 „
Mittelwert 10,01 *ccm*	Mittelwert 20,04 *ccm*	Mittelwert 30,10 *ccm*
Differenz zwischen der berechneten und der verbrauchten $KBrO_3$-Lösung		
— 0,01 *ccm*	0 *ccm*	+ 0,04 *ccm*

Bei den obigen Versuchen wurde der Berechnung der zur Titration von 10, bezw. 30 *ccm* ungefähr 0,1 n-Wasserstoffsuperoxydlösung nötigen Menge an 0,1 n-Kaliumbromatlösung der Mittelwert der bei der Titration von 20 *ccm* ungefähr 0,1 n-Wasserstoffsuperoxydlösung verbrauchten Mengen an 0,1 n-Kaliumbromatlösung zugrunde gelegt.

Die geringen Abweichungen unter den Parallelversuchen der einzelnen Versuchsreihen beweisen, daß die Endreaktion äußerst scharf zu beobachten ist. Es ist außerdem ersichtlich, daß zwischen der verbrauchten und der berechneten Menge an Kaliumbromatlösung auch bei verschiedenen Wasserstoffsuperoxydmengen kaum Unterschiede auftreten;

dies bedeutet, daß die durch Mangan katalysierte Reaktion richtig verläuft, insofern als zwischen der eingemessenen Wasserstoffsuperoxydmenge und der bei der Titration verbrauchten Menge an Meßlösung strenge Proportionalität herrscht.

Zwecks Kontrolle der Versuchsergebnisse titrierten wir je 20,00 *ccm* einer frisch bereiteten, ungefähr 0,1 n-Wasserstoffsuperoxydlösung auch mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. Die Richtigkeit der Titer der bei der Titration gebrauchten 0,1 n-Kaliumbromatlösung und 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung kontrollierten wir jodometrisch mit ein und derselben 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Eingemessen: 20,00 *ccm* ungefähr 0,1 n-H_2O_2-Lösung	
Verbraucht: 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Verbraucht: 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung
20,09 *ccm*	20,28 *ccm*
20,10 „	20,30 „
20,08 „	20,28 „
Mittelwert 20,09 *ccm*	Mittelwert 20,29 *ccm*

20 *ccm* der angewendeten 0,1 n-Kaliumbromatlösung entsprachen im Mittel von drei Parallelversuchen 19,99 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung; demnach war der Faktor der Kaliumbromatlösung 0,9995. 20,00 *ccm* der angewendeten 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung entsprachen im Mittel von drei Parallelversuchen 19,79 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung; der Faktor der 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung betrug also 0,9895. Multipliziert man die bei der Titration des Wasserstoffsuperoxyds im Mittel verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatmenge (20,09 *ccm*) mit dem entsprechenden Thiosulfatfaktor, und die bei der Titration des Wasserstoffsuperoxyds im Mittel verbrauchte 0,1 n-Kaliumpermanganatmenge (20,29 *ccm*) mit dem betreffenden Thiosulfatfaktor, so erhält man in beiden Fällen 20,08 *ccm*.

Wie aus dieser Rechnung ersichtlich ist, gibt also die Titration mit Kaliumbromat und mit Kaliumpermanganat identische Resultate. Daraus folgt, daß der Mangankatalysator, der bei der Titration des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumbromat angewendet worden ist, weder den Eigenzerfall des Wasserstoffsuperoxyds fördert, noch eine störende Wirkung des gelösten Luftsauerstoffs herbeiführt.

Folglich kann also die oxydimetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumbromat in Gegenwart von Mangan als Katalysator erfolgreich durchgeführt werden.

Es sei noch bemerkt, daß die Titration des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumbromat nach der angegebenen Vorschrift auch ausgeführt werden kann, indem statt des vorgeschriebenen 1 *g* Manganochlorid 1 *g* pulverisiertes krystallisiertes Manganosulfat in der zu untersuchenden Flüssigkeit gelöst wird. Wenn auf diese Art verfahren wird, so muß die zu untersuchende Flüssigkeit vor der Titration auf 40° erwärmt werden. Auch muß die Titration sorgfältiger ausgeführt werden, weil die zu untersuchende Lösung im Laufe der Titration vollkommen farblos bleibt und erst nach Erreichen des Äquivalenzpunktes beim ersten Tropfen überschüssiger Meßlösung eine gelbe Farbe annimmt: man kann also leicht über den Endpunkt hinaus titrieren.

Anwendungsmöglichkeit der Reaktion zwischen Formaldehyd und Alkalibisulfiten in der Oxydimetrie. Oxydimetrische Bestimmung des Eisens.

Von

D. Tschawdarov.

[Eingegangen am 31. Mai 1937.]

I. Einleitung.

Die Reaktion zwischen Formaldehyd und Alkalibisulfiten (bezw. schwefliger Säure) wurde für titrimetrische Bestimmungen bedeutungsvoll, nachdem W. Kerp[1]) die physikalisch-chemische Seite der Reaktion zwischen Carbonylverbindungen und Alkalibisulfiten erforscht hatte. Das Entstehen von Aldehydbisulfiten kann auf Grund dieser Untersuchungen durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:

$$R-C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix} + HSO_3' \rightleftarrows R-CH\begin{matrix}OH^{2)}\\ \diagup\\ \diagdown\\ SO_3'\end{matrix} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (A)$$

Diese Reaktion findet Anwendung:

1. Bei der alkalimetrischen Sulfitmethode zur Bestimmung von Aldehyden (hauptsächlich Formaldehyd), 2. bei der jodometrischen Bestimmung der Carbonylverbindungen mit Hilfe einer Bisulfitlösung von

---

[1]) Arb. Kais. Gesundh. Amt **21**, 180 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 51 (1905); W. Kerp und E. Baur, Arb. Kais. Gesundh. Amt **26**, 231 (1907); Chem. Zentrbl. **78**, II, 970 (1907); vergl. diese Ztschrft. **53**, 106 (1914). — [2]) F. Raschig, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, I, 859 (1926); F. Raschig und W. Prahl, Ann. der Chem. **448**, 265 (1926); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, II, 2025 (1926); W. Fuchs, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, II, 1411 (1926); Carl Wagner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 2873 (1929); G. Schroeter, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, II, 2341 (1926).

bekannter Konzentration[1]) und 3. bei der jodometrischen Bestimmung einer Mischung aus Sulfid, Sulfit und Thiosulfat[2]).

Die geringe Zersetzungskonstante des Formaldehydbisulfits ($12 \cdot 10^{-7}$ bei 15° C), das Übergehen der schwefligen Säure bei ihrer Anlagerung an das Carbonylradikal in die Sulfongruppe und die festgestellte Stabilität der Formaldehyd-Bisulfitlösung gegenüber Jodlösung bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd in essigsaurer Lösung rechtfertigen das Bestreben, nach weiteren Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion (A) in der Maßanalyse zu suchen.

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, festzustellen, ob es möglich ist, nach Durchführung einer Reduktion mit einem Überschuß von schwefliger Säure die überschüssige Menge des Reduktionsmittels mit Formaldehyd zu binden und anschließend die Menge der reduzierten Verbindung mit einem Oxydationsmittel (Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat usw.) von bekannter Konzentration titrimetrisch zu bestimmen.

Zunächst wurde mit der quantitativen Untersuchung dieser Umsetzungen bei Ferrisalzen begonnen. Es mußten also in einer mineralsauren Lösung von $FeCl_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ die Ferri-Ionen zu Ferro-Ionen reduziert werden. Zu diesem Zweck wurde zur Lösung des Ferrisalzes schweflige Säure, Bisulfitlösung oder Sulfit hinzugefügt, wobei je nach der Wahl des Reduktionsmittels die Lösung des Ferrisalzes schwächer oder stärker angesäuert wurde. Sodann wurde zu dieser Lösung Formaldehyd im Überschuß hinzugefügt und das Ferrosalz mit einer Permanganat- oder Dichromat-Lösung von bekanntem Gehalt titrimetrisch bestimmt.

II. Allgemeine Schlußfolgerungen aus den Vorversuchen.

Zahlreiche Vorversuche führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Wenn in einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd-schwefliger Säure der Formaldehyd in genügendem Überschuß vorhanden ist, so enthält die Lösung praktisch keine freie schweflige Säure, auch dann nicht, wenn die Lösung eine bedeutende Wasserstoff-Ionen-Konzentration besitzt.

2. Eine bedeutende Konzentration von Mangansalz passiviert die Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats oder des Kaliumdichromats auf den Formaldehyd, so daß kleinste Mengen der hinzugefügten Lösung der Oxydationsmittel bereits einen Farbumschlag in der Formaldehydlösung hervorzubringen vermögen.

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 1. Aufl., I B, S. 222 (1927). — [2]) A. Kurtenacker und R. Wollak, Ztschft. f. anorg. Chem. **161**, 201 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 132 (1928).

3. Die Versuche, die die Reduktion der Ferri-Ionen mit Alkalibisulfiten oder Sulfiten in einer mineralsauren Lösung betrafen, können folgendermaßen zusammengefaßt werden: a) Die Reduktion erfolgt langsam und unvollkommen bei gewöhnlicher Temperatur; rasch und quantitativ dagegen bei hoher Temperatur. b) Die Anionen-Zusammensetzung der Lösung, in der die Reduktion der Ferrikationen zu Ferrokationen stattfindet, ist von großer Bedeutung für die Geschwindigkeit des Vorgangs. Am geeignetsten war eine Lösung, die eine bedeutende Konzentration von Chlor-Ionen enthält. In einer Lösung, die nur Sulfat-Ionen enthält, verläuft der Vorgang nicht quantitativ, wenn auch die Lösung bis zum Sieden erhitzt wird. Berücksichtigt man dabei, daß die Reduktion am schnellsten bei Gegenwart von Rhodan-Ionen erfolgt, so ist der Schluß berechtigt, daß der Prozeß umso rascher vor sich geht, je geringer die Konzentration der Ferri-Ionen ist oder je größer die Konzentration des undissoziierten Ferrisalzes ist. c) Die Anionen NO_3', H_2PO_4', bezw. HPO_4'', oder $CH_3 . COO'$, erschweren den Vorgang. d) Die Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses vermindert sich durch Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

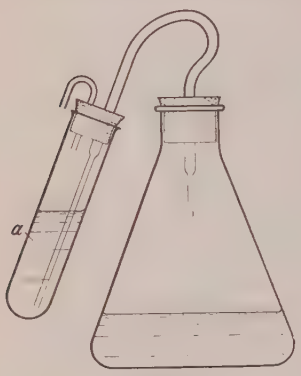


Abb. 51.

Bemerkung: Sämtliche Versuche, durch die diese und die nachfolgenden Resultate erhalten wurden, sind mit dem in Abb. 51 abgebildeten abgeänderten Ventilkolben durchgeführt worden. Der Ventilstopfen dieses Kolbens hat den Vorteil, daß er sehr leicht hergestellt werden kann.

III. Oxydimetrische Bestimmung des Eisens in Ferrisalzen.

a) Mit 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung. Es wurden $FeCl_3$- und $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen bekannter Konzentration bereitet[1]). Für jede Bestimmung wurden in einem Erlenmeyerkolben 30 oder 40 *ccm* Ferrisalzlösung abgemessen. Nach Hinzufügen von Salz- oder Schwefelsäure sowie anderen Zusätzen (siehe Tab. I, S. 399) wurde die Lösung zum Sieden erhitzt, dann eine Lösung von Bisulfit oder Sulfit hinzugefügt, worauf der geneigte Kolben langsam geschüttelt und mit dem Ventilstopfen verschlossen wurde. Die Lösung wird etwa 1 Stde. zum Abkühlen stehen gelassen oder nach 10 min in einem Gefäß mit kaltem Wasser gekühlt.

[1]) Die in 3 *l* enthaltene $Fe_2(SO_4)_3$ Lösung wurde mit 20*ccm* konz. Schwefelsäure und die in 3 *l* enthaltene $FeCl_3$-Lösung mit 30 *ccm* Salzsäure (D 1,19) angesäuert. Die Menge des Eisens wurde gewichtsanalytisch als Fe_2O_3 bestimmt.

Tabelle I.

Versuch	Zusammensetzung der zu reduzierenden Lösung	Reduktionsmittel	Reduktionsdauer	35%ige Formaldehyd-Lösung *ccm*	Bindungsdauer	25%ige H_3PO_4-Lösung *ccm*	30%ige $MnSO_4$-Lösung *ccm*	Gefunden Fe *g*	Berechnet Fe *g*	Abweichung %
1	40 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 1 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	6 *ccm* 20%ige $KHSO_3$-Lösung	1 Stde.	3	15 min	6	6	0,1352	0,1351	+ 0,07
2	40 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	6 *ccm* 20%ige $KHSO_3$-Lösung	„	3	15 „	6	6	0,1350	0,1351	0,07
3	40 *ccm* **$FeCl_3$**-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 4 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* **15%ige Na_2SO_3-Lösung**	„	3	15 „	6	6	0,1778	0,1773	+ 0,28
4	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl	6 *ccm* **gesättigte SO_2-Lösung**	„	3	15 „	6	6	0,1775	0,1773	+ 0,11
5	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl	4 *ccm* 25%ige NH_4HSO_3-Lösung	„	3	15 „	6	6	0,1774	0,1773	+ 0,06
6	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl	4 *ccm* 25%ige $KHSO_3$-Lösung	„	3	15 „	6	6	0,1776	0,1773	+ 0,17
7	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl	4 *ccm* 25%ige $NaHSO_3$-Lösung	„	3	15 „	6	6	0,1774	0,1773	+ 0,06
8	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	„	3	15 „	6	6	0,1775	0,1773	+ 0,11
9	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	**15 min**	3	15 „	6	6	0,1771	0,1773	- 0,11
10	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 Stde.	**2**	15 „	6	6	0,1776	0,1773	+ 0,17
11	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	„	**6**	15 „	6	6	0,1793	0,1773	+ 1,13
12	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	„	3	**5**	6	6	0,1866	0,1773	+ 5,25
13	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1)	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	„	3	**30**	6	6	0,1774	0,1773	+ 0,06
14–18	40 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 2 *g* NH_4Cl, 2 *ccm* Salzsäure (1 : 1) + 2—5 g $Al_2(SO_4)_3$, oder Zn-, Ca-, Cd-, Mg-Sulfat	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	„	3	15 „	6	6	0,1771 bis 0,1776	0,1773	- 0,11 bis + 0,17

Danach wird mit einer Pipette ringsherum an den Wänden des Kolbens ein bestimmtes Volumen 35%iger Formaldehydlösung zugegeben. Dann wird der Kolben mit dem Ventilstopfen verschlossen und noch 10—15 min stehen gelassen; während dieser Zeit wird die Flüssigkeit im Kolben gelegentlich schwach geschüttelt. Vor dem Titrieren selbst wird zur Lösung konz. Mangansulfatlösung (enthaltend 1,5—2 *g* $MnSO_4$) und Phosphorsäure hinzugefügt und dann mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zum Erscheinen einer schwach rosa Färbung titriert.

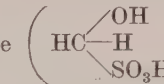
In der Tab. I (S. 399) sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt, aus denen der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Genauigkeit der Bestimmung zu erkennen ist.

Die Ergebnisse der in der Tab. I angegebenen sowie sonstiger hier nicht aufgeführter Versuche zeigen, daß die Wasserstoff-Ionen-Konzentration von größter Bedeutung für die Genauigkeit der Bestimmung ist. Verhältnismäßig geringer ist der Einfluß der Menge des Reduktionsmittels.

Die Dauer der Reduktion ist dann ohne Bedeutung für das Ergebnis, wenn die Reduktion länger als 10 min gedauert hat. Dabei ist es notwendig, die Flüssigkeit abzukühlen, wenn die Reduktion weniger als 30—40 min dauern soll.

Der Einfluß des Zeitintervalls zwischen dem Hinzufügen des Formaldehyds und der Titration ist ebenfalls bedeutungslos, wenn diese Zeit nicht geringer als 10 min ist.

Die Anwesenheit der Kationen $Cd^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ ist sowohl für den Gang der Reduktion als auch für die Versuchsergebnisse ohne Bedeutung.

Größere Beachtung erfordert die Zusammensetzung der Lösung hinsichtlich der Anionen. Salpetersäure wirkt selbstverständlich als Oxydationsmittel; die Anwesenheit von Essigsäure hindert die Reduktion. Phosphorsäure ruft eine Fällung von $FePO_4$ hervor, wenn sie in der Lösung vor der Reduktion vorhanden ist. Anders liegen dagegen die Verhältnisse, wenn die Phosphorsäure nach der Bindung der überschüssigen schwefligen Säure durch Formaldehyd in Form der starken Oxymethansulfonsäure  hinzugefügt wird.

Damit die Reaktionen quantitativ vor sich gehen, sind von besonderer Bedeutung folgende Bedingungen:

1. Wenn die zu reduzierende Lösung keine Chlor-Ionen enthält, so muß man vor ihrer Reduktion 1—2 *g* Ammoniumchlorid hinzufügen.

2. Beim Vorliegen einer Lösung von Ferrisalz mit unbestimmter Acidität wird Ammoniak bis zum Auftreten

Tabelle II.

Versuch	Zusammensetzung der zu reduzierenden Lösung	Reduktionsmittel	Reduktionsdauer	35%ige Formaldehyd-Lösung *ccm*	Bindungsdauer	25%ige H_3PO_4-Lösung *ccm*	Etwa 30%ige $MnSO_4$-Lösung *ccm*	Gefunden Fe *g*	Berechnet Fe *g*	Abweichung %
1	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 6 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 Stde.	3	15 min	4	6	0,1375	0,1378	— 0,22
2	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 8 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	3	„	4	6	0,1376	0,1378	— 0,15
3	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	3	„	4	6	0,1379	0,1378	+ 0,07
4	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 12 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	3	„	4	6	0,1381	0,1378	+ 0,22
5	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	5 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	3	„	4	6	0,1377	0,1378	— 0,07
6	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	15 min	3	„	4	6	0,1376	0,1378	— 0,15
7	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	30 „	3	„	4	6	0,1378	0,1378	± 0
8	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	24 Stdn.	3	„	4	6	0,1378	0,1378	± 0
9	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 Stde.	4	„	4	6	0,1381	01378	+ 0,22
10	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	5	„	4	6	0,1385	0,1378	+ 0,51
11	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	3	30 min	4	6	0,1378	0,1378	± 0
12	30 *ccm* $FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure	8 *ccm* 15%ige Na_2SO_3-Lösung	1 „	3	15 „	4	3	0,1380	0,1378	+ 0,15

einer dauernden Trübung hinzugefügt und dann mit 8 bis 10 *ccm* 2 n-Salzsäure angesäuert.

b) Mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung. Die Methode von J. Knop[1]) zur Bestimmung von Eisen mit eingestellter Kaliumdichromatlösung beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß eine phosphorsaure, $Fe^{\cdots}$ enthaltende Lösung nach Hinzufügen von 3—6 Tropfen einer Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure von einem überschüssigen Tropfen 0,1 n-Kaliumdichromatlösung dunkelblauviolett gefärbt wird.

Meine Versuche dieser Art wurden im allgemeinen auf die gleiche Weise wie die mit Kaliumpermanganatlösung ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß zu der zu titrierenden Lösung außer Mangansulfat und Phosphorsäure noch 4—6 Tropfen einer Diphenylaminlösung (0,5 *g* in 50 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) hinzugefügt wurden.

Auch in diesem Falle wurde also das Ferrisalz mit schwefliger Säure oder Bisulfit reduziert und das überschüssige Reduktionsmittel wurde mit Formaldehyd gebunden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. II (S. 401) zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe können dieselben Schlußfolgerungen gezogen werden wie aus den Bestimmungen mit Kaliumpermanganat.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse der beiden Versuchsreihen fällt sofort die größere Regelmäßigkeit zwischen den Versuchsbedingungen und den Versuchsergebnissen bei der zweiten Versuchsreihe auf. Dies ist zweifellos auf den sehr klaren Umschlag zurückzuführen, der beim Titrieren mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung bei Benutzung des Diphenylamins als Indikator erzielt wird.

Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Eisen mit Kaliumdichromat zu bestimmen, so ist es zu empfehlen, nach Beendigung der Reduktion und Bindung der überschüssigen schwefligen Säure außer Mangansulfat, Phosphorsäure und Diphenylamin noch etwa 0,2—0,3 *g* $FeCl_3$ hinzufügen, da die Konzentration von $Fe^{\cdots}$ von Bedeutung für die Klarheit des Umschlages ist.

Sofia, Institut für analytische Chemie der Universität.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 263 (1924); vergl. diese Ztschrft. **69**, 132 (1926).

Über die Bestimmung der Trockensubstanz in flüssigen Lebensmitteln mit Hilfe von Natriumsulfat.

Von

V. Njegovan und M. Kranjčević[1]).

[Eingegangen am 5. Juni 1937.]

Einleitung.

Die Unzulänglichkeiten der heute üblichen Methoden zur Bestimmung der Trockensubstanz in verschiedenen organischen Flüssigkeiten, hauptsächlich bei der Analyse der Nahrungsmittel, sind allgemein bekannt. Während bei den sogenannten „direkten" Verfahren die Substanz sich bei höheren Temperaturen augenscheinlich verändert, sind die „indirekten" Methoden auf Voraussetzungen aufgebaut, die nicht als einwandfrei angesehen werden können.

V. Njegovan[2]) hat schon im Jahre 1910 ein neues Prinzip einzuführen versucht, welches es ermöglicht, das Wasser aus solchen Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ zu entfernen.

Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Eigenschaft des wasserfreien Natriumsulfats, das Wasser als Krystallwasser zu binden und es unter bestimmten Bedingungen quantitativ wieder abzugeben. Der Vorgang

$$Na_2SO_4 + 10\ H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$$

ist also vollkommen umkehrbar, und die Methode beruht eben auf dieser Umkehrbarkeit des Prozesses.

Es wurden schon früher Versuche gemacht, das Wasser einfach als Krystallwasser zu binden. Solche Verfahren mit wasserfreien Salzen sind zur Trocknung organischer Flüssigkeiten, breiartiger Substanzen usw. zum Zwecke der Extraktion mit fettlösenden Mitteln empfohlen worden.

Das Natriumsulfat selbst eignet sich am wenigsten dazu, da es bekanntlich schon bei 33° C sein Krystallwasser wieder abgibt. Binden wir das Wasser einer organischen Flüssigkeit an Natriumsulfat, so bekommen wir ein anscheinend trockenes Pulver. Im Extraktionsapparat wird aber das Extraktionsgut regelmäßig auf über 33° C erhitzt, wobei das Krystallwasser wieder frei wird, so daß damit das Trocknen ganz verfehlt ist.

Es genügt für unsere Zwecke aber nicht, das Wasser nur als Krystallwasser zu binden, denn es muß nachträglich auch noch quantitativ durch Verwitterung entfernt werden können, was beim Natriumsulfat sehr

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation von M. Kranjčević. — [2]) Biochem. Ztschrft. **29**, 491 (1910); **43**, 203 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 786 (1913). Biochem. Ztschrft. **54**, 78 (1913). Diese Ztschrft. **53**, 160 (1914). Vergl. auch: Ung. Pat. Nr. 58705 (1913); Schweiz. Pat. Nr. 65588 (1913); D.R.P. Nr. 275127 (1913); Öster. Pat. Nr. 62279 (1913).

einfach, schnell und bei gewöhnlicher Temperatur erreichbar ist. Der Vorzug der Methode besteht eben darin, daß die Verwitterungstension viel größer ist als die Dampftension des Wassers allein. Der Prozeß wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure stark beschleunigt.

Bevor wir zur Anwendbarkeit dieser Methode auf besondere Fälle übergehen, wollen wir zuerst die betreffenden Eigenschaften des Natriumsulfats näher kennenlernen.

Über das Entwässern des Natriumsulfats finden sich in der Literatur zum Teil widersprechende Angaben. Nach M. A. Rakusin und D. A. Brodski[1]) findet die vollkommene Entwässerung im trockenen Luftstrom innerhalb von 8—9 Stunden statt.

Nach J. Obermiller[2]) verläuft der Prozeß nicht so vollkommen. Nach M. A. Rakusin und D. A. Brodski[3]) ist die Entwässerung über konz. Schwefelsäure innerhalb von 4 Tagen vollendet. Nach T. Graham[4]) sind für die vollkommene Entwässerung im Vakuum über Schwefelsäure bei 18° C 5 Tage notwendig, während nach V. Njegovan schon 10 Stunden dazu genügen.

V. Njegovan hat dabei beobachtet, daß unter diesen Bedingungen kleine Wasserreste ständig zurückbleiben. Dieser Fehler ist offenbar der Anwesenheit kleiner Mengen anderer Salze zuzuschreiben, welche das Wasser an sich binden und unter den gegebenen Bedingungen nicht wieder abgeben können. Tatsächlich konnten im käuflichen reinen Natriumsulfat Spuren von Magnesium nachgewiesen werden.

Es handelt sich also in erster Linie darum, das Natriumsulfat vollkommen rein darzustellen. Zu diesem Zweck wird das käufliche wasserhaltige Salz auf dem Wasserbad auf über 33° C erhitzt und heiß abgenutscht. Auf der Nutsche verbleibt ein Teil des Natriumsulfats als wasserfreies Salz, während der Rest mit allen Verunreinigungen in die Mutterlauge übergeht.

Das so gewonnene Produkt muß noch auf seine Brauchbarkeit geprüft werden.

3—5 *g* des Salzes werden in einem relativ breiten Wägeglas von 8 *cm* ∅ und 3 *cm* Höhe mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Dabei bildet sich das krystallwasserhaltige Salz $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$, das mit einem kurzen Glasstäbchen, das im Wägeglas verbleibt, durchgemischt und möglichst gut zerkleinert wird. Das Glasstäbchen ist am unteren Ende pistillförmig erweitert; seine Länge muß so bemessen sein, daß es leicht in bedecktem Wägeglas Platz findet, ohne auf den Boden zu fallen. Das Wägeglas wurde in einen Exsiccator nach Frühling-Schulz von 22 *cm* ∅ über konz.

---

[1]) Angew. Chem. **39**, 1345 (1926); **40**, 836 (1927). — [2]) Angew. Chem. **40**, 755 (1927). — [3]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Nr. 21, S. 559 (1927). — [4]) a. a. O.

Schwefelsäure (66 Bé) gebracht und der Exsiccator mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe auf etwa 15 *mm* evakuiert. Nach 8—9stündigem Stehen wurde vorsichtig trockene Luft in den Exsiccator eingelassen und das Wägeglas bedeckt gewogen, wobei keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet werden konnte.

Nachher wurden einige Proben des so gewonnenen Salzes noch je 3 Stdn. im Wasserdampftrockenschrank getrocknet, wobei auch keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet werden konnte: es ist dies ein Zeichen dafür, daß das Salz im Exsiccator schon vollkommen entwässert war und daß auch keine fremden Salze mehr zugegen waren.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Entwässerung obiger Menge von Natriumsulfat auch in kleineren Wägegläsern, wie sie V. Njegovan schon früher verwendet hat (etwa 6 *cm* ⌀), in derselben Zeit erfolgen kann.

Für die vollkommene Entwässerung ist neben einem guten Vakuum auch noch eine genügende Menge konz. Schwefelsäure unbedingt notwendig. Es war also erwünscht, genau zu bestimmen, welche Menge konz. Schwefelsäure zur vollkommenen Entwässerung innerhalb der angegebenen Zeit notwendig ist.

Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt:

In dem beschriebenen Wägeglas mit einliegendem Glasstäbchen wurden etwa 5 *g* Natriumsulfat genau abgewogen und mit 5 *ccm* Wasser versetzt. Nachdem die Krystalle mit dem Glasstab gut zerkleinert worden waren, wurde das Salz in der oben beschriebenen Weise entwässert.

Jedesmal wurden je zwei Parallelversuche durchgeführt, so daß die Schwefelsäure in jedem Fall 10 *ccm* Wasser zu binden hatte.

Aus der Tab. I (S. 406) ist ersichtlich, daß für 10 *ccm* Wasser mindestens 15 *ccm* konz. Schwefelsäure notwendig sind. Unterhalb dieses Verhältnisses ist die Entwässerung innerhalb 8—9 Stdn. nicht mehr vollkommen, da unter diesen Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen der Tension des Krystallwassers und der Dampfdrucktension im Exsiccator entsteht.

Die letzten zwei Parallelversuche wurden mit 13 *ccm* Schwefelsäure gemacht, die schon 10 *ccm* Wasser von vorhergegangenen Versuchen absorbiert enthielten. In diesem Fall war die Entwässerung nach 8—9 Stdn. noch sehr unvollkommen.

Das obige minimale Verhältnis von 15 *ccm* konz. Schwefelsäure: 10 *ccm* Wasser ist natürlich nur annähernd, da schon bei der Vorbereitung der Probe und beim Evakuieren gewisse Mengen Wasser entweichen.

Um die Schwefelsäure möglichst auszunützen, ist es empfehlenswert, ihre Oberfläche so groß wie möglich zu gestalten, was in dem oben erwähnten Exsiccator in genügender Weise geschieht. Die Schwefelsäure kann von Zeit zu Zeit durch vorsichtiges Schwenken des evakuierten Exsiccators umgerührt werden; auf diese Weise kommen auch die unteren Schichten der Säure zur Wirkung.

Tabelle I.

Nr.	Konz. Schwefelsäure	Na_2SO_4 genommen	Na_2SO_4 gefunden nach 8—9 Stdn.	Differenz	Na_2SO_4 gefunden nach weiteren 14 Stdn.	Differenz
	ccm	*g*	*g*	*mg*	*g*	*mg*
1	30	5,0131	5,0133	+ 0,2	5,0131	0
2	30	4,9997	4,9997	0	4,9997	0
3	20	4,9745	4,9749	+ 0,4	4,9747	+ 0,2
4	20	5,0349	5,0355	+ 0,6	5,0353	+ 0,4
5	15	5,0039	5,0045	+ 0,6	5,0043	+ 0,4
6	15	5,0054	5,0057	+ 0,3	5,0054	0
7	13	5,0027	5,0045	+ 1,8	5,0039	+ 1,2
8	13	5,0084	5,0100	+ 1,6	5,0098	+ 1,4
9	13 + Wasser von vorhergegangenen Versuchen	5,0027	5,7345	+ 731,8	5,0027	0
10		5,0084	5,6840	+ 675,6	5,0084	0

Durch Zusammenbringen des wasserfreien Natriumsulfats mit Wasser erhöht sich die Temperatur auf etwas über 33° C, so daß das Produkt erst nach einiger Zeit erstarrt. Bevor aber die Masse nicht vollständig erkaltet, bezw. erstarrt ist, darf der Exsiccator nicht evakuiert werden, da durch das Vakuum die Flüssigkeit ins Sieden gerät und Verluste durch Spritzen entstehen können. Das Erstarren wird durch wiederholtes inniges Mischen und Zerdrücken der Krystalle mit dem Glasstäbchen befördert.

Das krystallisierte Natriumsulfat könnte auch direkt durch Trocknen bei 100° C entwässert werden. In solchem Falle erhält man kompakte Stücke, die mechanisch zerkleinert werden müssen. Man bekommt dadurch ein mehr oder weniger griesiges Pulver von viel geringerer Dispersität, als beim verwitterten Salz beobachtet wird. Solches bei 100° C getrocknetes Salz erstarrt mit Wasser viel langsamer als das verwitterte. Bei gröberen Körnern wird nicht das ganze Wasser die Möglichkeit haben, in einen direkten Kontakt mit Natriumsulfat zu kommen. Dadurch kann auch das Verwittern im Vakuum verzögert werden.

Das auf die oben geschilderte Weise gereinigte und im Vakuum über Schwefelsäure verwitterte Salz hat auch den Vorteil, daß hier etwaige Fehler ausgeschaltet werden, die durch die Anwesenheit fremder Salze entstehen könnten.

Aus allen diesen Versuchen folgt somit die Vorschrift zur Darstellung des wasserfreien Natriumsulfats für die Wasserbestimmung in flüssigen Lebensmitteln. Das wasserfreie Salz soll also unter denselben Bedingungen

hergestellt werden, unter denen auch die Entwässerung bei der Analyse geschieht.

Das so gereinigte und entwässerte Salz werden wir in der Folge konsequent einfach mit Na_2SO_4 bezeichnen.

In der vorliegenden Arbeit sollen unsere Untersuchungen über die Anwendung dieses Prinzips zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch und im Wein mitgeteilt werden. Offenbar wird dieses Verfahren mit gewissen Änderungen aber auch auf andere Fälle anwendbar sein.

Die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch.

Wir wollen uns hier nicht auf die nähere Beschreibung, bezw. auf die Kritik aller bisher hierzu benutzten Verfahren einlassen; wir verweisen nur auf die ausführliche Literatur, die über diese Frage schon besteht.

Um zu prüfen, ob das oben beschriebene Prinzip zur quantitativen Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch geeignet ist, wurden zuerst Vorversuche mit einzelnen wichtigeren Milchbestandteilen unternommen.

In einem geschlossenen Wägeglas von etwa 8 *cm* ⌀ und 3 *cm* Höhe mit einliegendem Glasstäbchen werden etwa 1,5 *g* nach H. Lührig und F. Wiedmann[1]) homogenisierte Butter genau abgewogen. Nachdem sie auf dem Wasserbad eben geschmolzen ist, werden aus einem anderen Wägeglas etwa 3—3,5 *g* Na_2SO_4 genau zugewogen. Nach gutem Durchmischen und Zerkleinern der Probe ist diese innerhalb von 8—9 Stdn. über Schwefelsäure im Vakuum entwässert; das Gewicht wird nach weiterem 14stündigen Stehen kontrolliert. Dabei zeigt sich, daß schon nach 8—9 Stdn. Gewichtskonstanz erreicht wird.

Tabelle II.

Nr.	Muster	Wassergehalt			
		„Superior"	Direkt 100—105° C	Na_2SO_4	
				8—9 Stdn.	weitere 14 Stdn.
11	I	16,30	16,00	15,96	15,96
12		16,27	15,98	15,77	15,84
13	II	17,20	17,06	15,65	15,65
14		17,25	17,02	16,91	16,97
15	III	15,70	15,76	16,86	16,88
16		15,17	15,14	15,58	15,54
17	IV	15,51	15,53	15,67	15,68

In der Tabelle II sind die so gewonnenen Werte mit den Zahlen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs.- u. Genußm. 8, 247 (1904).

zusammengestellt, die mit der Waage „Superior“[1]) oder mit dem direkten Verfahren[2]) erhalten worden sind.

Die Werte für den Wassergehalt der Butter nach dem Natriumsulfat-Verfahren sind zwar nicht als ganz ideal zu bezeichnen, was in Anbetracht der Konsistenz der Butter auch zu erwarten war. Die Fehler betragen etwa 1%; sie verschwinden aber vollkommen bei der Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch, da in dieser durchschnittlich nur 3—4% Fett enthalten sind; die Fehler machen sich daher erst in der zweiten Dezimale der prozentischen Werte bemerkbar.

Es ist trotzdem aber nicht ausgeschlossen, daß die Natriumsulfatmethode auch für eine genaue Wasserbestimmung in der Butter ausgearbeitet werden kann.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der wäßrigen Lösung des Caseins oder richtiger des Calciumcaseinats gegen Na_2SO_4 wurde folgendermaßen vorgegangen.

Da die nach G. Koestler[3]) bereitete Lösung des Calciumcaseinats nicht lange haltbar ist, so mußte für jede Bestimmung eine besondere Lösung von bekanntem Gehalt hergestellt werden. Casein nach O. Hammarsten (Merck) wurde nach M. Shaw[4]) 5 Stdn. im Dampftrockenschrank getrocknet. Von dem so bereiteten Präparat wurde in einem Wägeglase von 6 *cm* ⌀ und 3 *cm* Höhe so viel genau abgewogen (60—90 *mg*), als einer Menge von ungefähr 2—3 *g* Milch entspricht. Dem Casein wurde dann eine entsprechende Menge einer wäßrigen Calciumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt; dann wurde das Ganze genau gewogen.

Nach Söldner[5]) entfallen auf 100 Teile Casein 1,55—2,66 Teile CaO. Im vorliegenden Falle waren 2 bis 3 *ccm* der klaren gesättigten Calciumhydroxydlösung nötig. Die so bereitete Calciumcaseinatlösung wurde in geschlossenem Wägeglas im Kühlschrank 24 Stdn. stehen gelassen, wodurch sie die Dispersität erhält, in welcher das Caseinat auch in der natürlichen Milch vorkommt.

Zu der so vorbereiteten Lösung wurde ungefähr dieselbe Menge Na_2SO_4 genau eingewogen; nun wurde im Vakuum wie oben entwässert. Aus der Tab. III (S. 409) ersieht man, daß die gefundenen Resultate mit dem tatsächlichen Gehalt sehr gut übereinstimmen. Die Fehlergrenzen, auf das Caseinat selbst berechnet, bewegen sich zwischen rund 0 und 4,0%.

---

[1]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., III, 2. Teil, S. 348 (1914). — [2]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., III, 2. Teil, S. 346 (1914). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **52**, 277 (1926). — [4]) Sutermeister-Brühl, Das Kasein, S. 251 (1932). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **52**, 284 (1926).

Bei Berechnung auf die gesamte wäßrige Lösung verändern sie (mit einer kleinen Ausnahme) die zweite Dezimale der Prozentzahlen.

Es erschien uns nicht notwendig, ähnliche Versuche auch mit Albumin und Globulin zu machen. Dagegen wurde das Verhalten des Milchzuckers bei der Entwässerung besonders hinsichtlich seines Krystallwassers untersucht.

Tabelle III.

Nr.	% Calciumcaseinat in wäßriger Lösung			Differenz gefunden gegen berechnet nach	
	berechnet	mit Na_2SO_4 gefunden nach			
		8—9 Stdn.	weiteren 14 Stdn.	8—9 Stdn.	weiteren 14 Stdn.
18	3,04	3,06	3,06	+ 0,02	+ 0,02
19	3,04	3,06	3,06	+ 0,02	+ 0,02
20	3,13	3,12	3,10	+ 0,01	— 0,03
21	3,10	3,06	3,06	— 0,04	— 0,04
22	3,23	3,26	3,24	+ 0,03	+ 0,01
23	3,42	3,40	3,38	— 0,02	— 0,04
24	3,21	3,21	3,21	± 0	± 0
25	3,45	3,58	3,38	+ 0,13	— 0,07

Von einem reinen Präparat (Kahlbaum) wurden 2,5418 *g* genau abgewogen und zuerst über konz. Schwefelsäure, dann im Trockenschrank bei 105° C getrocknet, wobei die Substanz insgesamt nur 0,02% an Gewicht verlor. Darauf wurde der Zucker bis zur Gewichtskonstanz bei 135° C gehalten, wobei der Gewichtsverlust 0,1291 *g* oder 5,07% betrug. Bei weiterem Erwärmen bei 145° C änderte das Gewicht sich nicht mehr. Im vorliegenden Fall lag also ein Milchzucker mit 1 Mol. = 5,26% Krystallwasser vor, der bei 135° C sein Krystallwasser vollkommen verliert.

Von der getrockneten, krystallwasserhaltigen Zuckerprobe wurden 5,0646 *g* in etwas Wasser gelöst; die Lösung wurde auf 100 *ccm* aufgefüllt. In der so bereiteten Lösung wurde mit dem Pyknometer das spezifische Gewicht bei 15° 15° C zu 1,0190 bestimmt. In 100 *g* der Lösung sind also 4,97 *g* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ enthalten, entsprechend 4,72 *g* $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Umrechnung auf Gewicht ist notwendig, da zur Analyse die Lösung, analog dem Verfahren bei der Milch, nicht gemessen, sondern gewogen werden soll.

Von der so bereiteten Lösung wurden je 10 *ccm* im Wägeglas (8 · 3 *cm*) genau abgewogen und auf dem Wasserbad verdampft; der Rückstand wurde bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus vier Proben erhielten wir einen Durchschnittswert von 4,73 je 100 *g*.

Während also der feste Milchzucker sein Krystallwasser bei 105° C nicht verliert, scheidet er sich aus seiner wäßrigen Lösung bei derselben Temperatur ohne Krystallwasser aus[1]).

Um festzustellen, wie sich die Milchzuckerlösung gegenüber Na_2SO_4 verhält, wurden 4,9788 *g* des reinen krystallwasserhaltigen Zuckers in Wasser gelöst; die Lösung wurde auf 100 *ccm* aufgefüllt. Das spezifische Gewicht wurde pyknometrisch zu 1,0186 gefunden. In 100 *g* der Lösung waren also 4,88 *g* $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ enthalten.

Von dieser Lösung wurden etwa 5 *g* in unserem Wägeglas (8 × 3 *cm*) genau abgewogen, dann wurde ungefähr dieselbe Menge Na_2SO_4 aus einem anderen Wägeglas genau zugewogen. Es ist nicht zulässig, die Lösung auf das Sulfat zu gießen und dann erst zu wägen, da wegen des Auftretens der Bindungswärme das Wasser vor dem Wägen teilweise verdampfen würde. Die Entwässerung wurde wie oben durchgeführt.

Aus der Tabelle IV ist ersichtlich, daß bei der Entwässerung mit Na_2SO_4 der Milchzucker mit Krystallwasser zurückbleibt.

Tabelle IV.

Nr.	% $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ in wäßrigen Lösungen			Differenz gefunden gegen berechnet	
	berechnet	mit Na_2SO_4 gefunden nach			
		8—9 Stdn.	weiteren 14 Stdn.	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.
26	4,88	4,83	—	— 0,05	± 0
27	„	4,90	4,87	+ 0,02	— 0,01
28	„	4,82	—	— 0,06	± 0
29	„	4,91	4,90	+ 0,03	+ 0,02
30	4,77	4,79	4,78	+ 0,02	+ 0,01
31	4,82	4,83	4,82	+ 0,01	± 0
32	4,91	4,89	4,89	— 0,02	— 0,02

Auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen kann folgende Vorschrift zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch gegeben werden.

In einem Wägeglas von 6 *cm* Durchmesser und 3 *cm* Höhe, in dem sich ein Glasstäbchen von entsprechender Länge befindet, werden genau 2—3 *g* Milch abgewogen. Der gewogenen Menge wird ungefähr

[1]) Über das Verhalten des Milchzuckers finden sich in der Literatur widersprechende Angaben; vergl. A. Splittgerber, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24**, 493 (1912); vergl. diese Ztschrft. **59**, 100 (1920). G. Koestler und W. Loertscher, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 111 (1933). L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 224, 225 (1923).

dieselbe Menge Na_2SO_4 aus einem anderen Wägeglas genau zugewogen. Der entstandene Krystallbrei wird während einiger Minuten wiederholt gut durchgemischt und möglichst fein zerkleinert. Der Inhalt des Wägeglases wird dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure innerhalb von 8–9 Stunden entwässert und das Gewicht nach 14 Stunden kontrolliert. Alle Einzelheiten, welche für die Entwässerung des reinen krystallisierten Natriumsulfates oben angegeben sind, gelten auch hier

Tabelle V.

Nr.	Muster	% Trockensubstanz			Differenz im Durchschnitt %	
		nach Lühring	mit Na_2SO_4			
			8—9 Stdn.	weitere 14 Stdn.		
		A	B	C	B—A	C—B
33	I	12,02	12,17	12,14		
34		12,01	12,13	12,10		
35		12,06	12,16	12,14		
36		11,96	12,11	12,09		
	Mittel:	12,01	12,14	12,11	+ 0,13	— 0,03
37	II	13,87	14,04	14,02		
38		13,87	14,05	14,01		
39		13,88	14,03	14,01		
40		13,85	14,04	14,02		
	Mittel:	13,86	14,04	14,01	+ 0,18	— 0,03
41	III	12,13	12,28	12,25		
42		12,19	12,29	12,27		
43		12,16	12,32	12,26		
44		12,14	12,30	12,30		
	Mittel:	12,15	12,29	12,27	+ 0,14	— 0,02
45	IV	9,88	10,02	10,00		
46		9,82	10,02	10,01		
47		9,84	10,00	10,00		
48		9,84	10,02	9,89		
	Mittel:	9,84	10,01	9,97	+ 0,17	— 0,04
49	V	13,53	13,74	13,74		
50		13,53	13,73	13,70		
51		13,55	13,82	13,80		
52		13,52	13,68	13,69		
	Mittel:	13,53	13,74	13,74	+ 0,21	± 0

unverändert (s. S. 405). Die Fehlergrenzen des Verfahrens liegen in der zweiten Dezimale der Prozentzahlen, sie betragen also einige Zehntel Promille.

Als Beleg sollen die Zahlen in Tab. V (S. 411) gelten, in der das Natriumsulfatverfahren mit dem direkten Verfahren von Lühri g[1]) verglichen wird. Alle Milchproben wurden vor der Analyse nach Kühn und Klein[2]) mit Formalin konserviert.

Um unsere Methode an die Vorschrift des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker anzupassen, nehmen wir zur Analyse 2—3 *g* Milch. Nach unseren Erfahrungen genügt dann auch ein Durchmesser des Wägeglases von etwa 6 *cm*.

Die Werte nach dem Natriumsulfatverfahren sind durchschnittlich um 0,16% höher als jene nach Lühri g. Diese Differenz ist im Prinzip den verschiedenen chemischen Umsetzungen, die mit dem direkten Verfahren eng verbunden sind, zuzuschreiben[3]); sie sind aber offenbar in erster Linie in dem verschiedenen Verhalten des Milchzuckers bei den beiden Verfahren zu suchen.

Der Vorteil unseres Verfahrens besteht eben darin, daß dabei keine chemischen Umsetzungen erfolgen.

Mit kondensierter Milch wurden ebenfalls einwandfreie Werte erhalten, wie das aus der Tabelle VI hervorgeht.

Tabelle VI.

Nr.	% Trockensubstanz		Differenz %
	nach Lühri g	mit Na_2SO_4 nach 8—9 Stdn.	
53	26,49	26,69	+ 0,20
54	26,51	26,71	+ 0,20
55	26,30	26,69	+ 0,39
56	26,49	26,74	+ 0,25
Mittel:	26,44	26,71	+ 0,26

[1]) A. Beythien, Laboratoriumsbuch f. Nahrungsmittelchemiker, S. 73 (1931). — [2]) Kühn, Molkereiztg. **20**, 817 (1896) und Klein, Milchztg. **25**, 547 (1896); zitiert nach K. Teichert, Methoden zur Untersuchung v. Milch u. Milcherzeugnissen, 2. Aufl., S. 31 (1927). — [3]) Willibald Winkler, Handbuch der Milchwirtschaft, I, 306 (1930). Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24**, 493 (1912). Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 111 (1933). W. Grimmer, Lehrbuch der Chemie u. Physiologie der Milch, S. 103 (1926). K. Teichert, Methoden zur Untersuchung von Milch u. Milcherzeugnissen, 2. Aufl. (1927).

Die Bestimmung des Extraktes im Wein.

Wir verweisen auch hier zuerst auf die umfangreiche Literatur, die hinsichtlich dieser Frage schon besteht.

Um zu prüfen, ob unser Prinzip auch zur Bestimmung des Weinextrakts im allgemeinen geeignet ist, wurden auch hier zuerst künstliche Lösungen einiger Weinbestandteile untersucht. Die Konzentrationen der Lösungen entsprechen den analytisch-statistisch festgestellten Grenzen bei gewöhnlichen und süßen Weinen[1]).

Es wurden zuerst Glycerinlösungen untersucht, deren Konzentration durch direktes Auswägen des wasserfreien Glycerins und durch entsprechende Verdünnungen genau ermittelt worden waren. Jede Probe enthielt außerdem 0,2—0,25 *g* freie Essigsäure je 100 *ccm*. Die Entwässerung wurde wie oben bei reinem Wasser innerhalb von 8—9 Stdn. durchgeführt und nach weiteren 14 Stdn. kontrolliert.

Tabelle VII.

Nr.	Glycerin			Differenz	
	enthalten	gefunden			
		nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.
	g in 100 *ccm*				
57	0,45	0,45	0,45	0,0	0,0
58	0,45	0,46	0,46	+ 0,01	+ 0,01
59	0,58	0,57	0,53	— 0,01	— 0,05
60	0,58	0,58	0 57	0,0	— 0,01
61	0,72	0,72	0,68	0,0	— 0,04
62	0,72	0,77	0,72	+ 0,05	0,0
63	0,94	0,98	0,94	+ 0,04	0,0
64	0,94	0,93	0,89	— 0,01	— 0,05
65	1,28	1,33	1,32	+ 0,05	+ 0,04
66	1,28	1,33	1,31	+ 0,05	+ 0,03
67	1,55	1,60	1,56	+ 0,05	+ 0,01
68	1,55	1,67	1,63	+ 0,12	+ 0,08
69	1,94	2,00	2,00	+ 0,06	+ 0,06
70	1,94	1,94	1,94	0,0	0,0
71	2,00	2,04	2,01	+ 0,04	+ 0,01
72	2,00	2,02	2,02	+ 0,02	+ 0,02

Aus den Zahlen der Tabelle VII ist ersichtlich, daß die Entwässerung eine vollkommene war und daß neben Wasser auch die Essigsäure sich vollkommen verflüchtigte. Die Hygroskopizität des Glycerins übt dabei keinen schädlichen Einfluß auf den Gang der Entwässerung aus.

[1]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., S. 1313 (1903).

Auf reines Glycerin umgerechnet, bewegen sich die Fehler etwa zwischen -2 und -8%. Da wir aber bei der Weinanalyse diese Fehler nicht auf das reine Glycerin, sondern auf die ganze Glycerinlösung beziehen, so verändern die Fehler auch hier lediglich die zweite Dezimale der Prozentzahlen, wie das aus der Tabelle ersichtlich ist.

In den weiteren Versuchen wurden wäßrige Lösungen eines Gemisches von Glycerin und Milchsäure untersucht. Auch die Konzentration der Milchsäure wurde durch direktes Wägen und Verdünnen der Lösungen bestimmt. In jeder Lösung befanden sich auch hier wieder 0,20—0,25 *g* freie Essigsäure je 100 *ccm* (Tab. VIII).

Die nach 8—9 Stdn. erhaltenen Werte entsprechen sehr gut dem tatsächlichen Gehalt. Nach weiteren 14 Stdn. zeigen Lösungen mit höheren Konzentrationen an Milchsäure kleine, aber doch merkbare Verluste, die nur der Flüchtigkeit der Milchsäure zugeschrieben werden können, da das Glycerin unter diesen Verhältnissen nicht flüchtig ist. Die Fehler nach 8—9 Stdn. bewegen sich, auf den tatsächlichen Gehalt des Glycerins und der Milchsäure berechnet, zwischen 2,5 bis höchstens

Tabelle VIII.

Nr.	Glycerin + Milchsäure					Differenz	
	Enthalten			Gefunden			
	Glycerin	Milchsäure	Summe	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.
	g in 100 *ccm*						
73	0,32	0,18	0,50	0,52	0,48	+ 0,02	— 0,02
74	„	„	„	0,52	0,46	+ 0,02	— 0,04
75	0,46	0,39	0,85	0,80	0,80	— 0,05	— 0,05
76	„	„	„	0,78	0,76	— 0,07	— 0,09
77	0,56	0,48	1,04	0,99	0,89	— 0,05	— 0,15
78	„	„	„	1,04	0,94	0	— 0,10
79	0,61	0,57	1,18	1,17	1,00	— 0,01	— 0,18
80	„	„	„	1,18	1,04	0	— 0,14
81	0,52	0,88	1,40	1,36	1,20	— 0,04	— 0,20
82	„	„	„	1,27	1,03	— 0,13	— 0,37
83	1,21	0,95	2,16	2,05	1,89	— 0,11	— 0,27
84	„	„	„	2,09	1,90	— 0,07	— 0,26
85	1,79	1,34	3,13	3,05	2,82	— 0,08	— 0,31
86	„	„	„	3,08	2,88	— 0,05	— 0,25
87	2,15	1,64	3,79	3,69	3,50	— 0,10	— 0,29
88	„	„	„	3,69	3,48	— 0,10	— 0,31
89	2,57	1,54	4,11	3,99	3,76	— 0,12	— 0,35
90	„	„	„	4,04	3,80	— 0,07	— 0,31

9,2%: sie sind somit immer noch als relativ recht klein zu bewerten. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Dauer der Trocknung von 8—9 Stdn. nicht überschritten zu werden braucht[1]).

Auf die wäßrige Lösung umgerechnet, erreichen die Fehler bei größeren Milchsäurekonzentrationen bis zu 0,1%. Bei niedrigen Konzentrationen verändern sie aber lediglich wieder die zweite Dezimale der Prozentzahlen.

Die vollständige Flüchtigkeit des Alkohols bei der Entwässerung mit Na_2SO_4 ist so selbstverständlich, daß es uns unnötig erschien, besondere Untersuchungen anzustellen.

Da V. Njegovan bei süßen Weinen keine zufriedenstellenden Resultate erhalten konnte, erschien es uns angezeigt, das Verhalten der Glucose und der Fructose gegenüber Na_2SO_4 eingehend zu verfolgen.

Bei diesen Versuchen war es von prinzipieller Bedeutung, zu entscheiden, ob bei der Entwässerung ihrer wäßrigen Lösungen mit Na_2SO_4 diese Zucker sich mit oder ohne Krystallwasser ausscheiden.

Zur Darstellung der entsprechenden Lösungen wurden käufliche Präparate zuerst aus Alkohol umkrystallisiert[2]) und dann bei 50 -60° C im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet[3]).

Von einer konz. Lösung genau bekannten Gehalts wurden durch entsprechende Verdünnung Lösungen verschiedenen Gehalts hergestellt, die den natürlichen Verhältnissen angepaßt waren. Von den so erhaltenen Lösungen wurden immer je zwei Proben von 5 *ccm* mit Na_2SO_4 in 8—9 Stdn. entwässert; das Gewicht wurde nach weiteren 14 Stdn. kontrolliert.

In der Tab. IX (S. 416) sind die Bestimmungen an wäßrigen Glucoselösungen eingetragen.

In dem Konzentrationsgebiet unterhalb 0,1250 *g*/5 *ccm*, bezw. 2,50 *g* 100 *ccm* wasserfreier Glucose bewegen sich die Fehler nach 8—9 Stdn., verglichen mit dem wasserhaltigen Produkt, zwischen + 1,4 und — 1,90%, während im Vergleich zu der wasserfreien Glucose die Fehler zwischen 7,8 und 11,5% liegen. Da das Hydrat genau 10,0% Wasser enthält und die Fehler ziemlich genau um die in ihm enthaltene Wassermenge größer werden, wenn man die gefundenen Werte auf wasserfreie Glucose berechnet, so folgt, daß hier die Glucose vollkommen als Hydrat vorliegt. Nach weiteren 14 Stdn. verwittert das Krystallwasser teilweise, so daß die Differenz im Durchschnitt gegen wasserfreien Zucker auf etwa 6,0% sinkt. Diese Tatsache ist wiederum als ein Zeichen dafür zu werten, daß die Dauer der Trocknung von 8—9 Stdn. nicht überschritten werden soll.

[1]) Über das Verhalten des Glycerins und der Milchsäure bei „direktem" und „indirektem" Verfahren vergl. P. Haße, Laboratoriumsbuch f. Weinuntersuchung, S. 28, 32 (1920). — [2]) L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 192, 204 (1923). — [3]) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., III, 1. Teil, S. 25 (1910).

Tabelle IX.

Nr.	Enthalten		Gefunden		Differenz in % gegen			
			$C_6H_{12}O_6 . H_2O$		$C_6H_{12}O_6 . H_2O$		$C_6H_{12}O_6$	
	$C_6H_{12}O_6 . H_2O$	$C_6H_{12}O_6$	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.	nach 8—9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.
	g in 5 *ccm*							
91	0,5500	0,5000	0,5182	0,5156	— 5,8	— 6,2	+ 3,6	+ 3,1
92	0,5500	0,5000	0,5188	0,5144	— 5,7	— 6,5	+ 3,8	+ 2,9
93	0,2750	0,2500	0,2652	0,2624	— 3,6	— 4,6	+ 6,1	+ 4,9
94	0,2750	0,2500	0,2670	0,2626	— 2,9	— 4,5	+ 6,8	+ 5,0
95	0,1375	0,1250	0,1348	0,1328	— 1,9	— 3,4	+ 7,8	+ 6,2
96	0,1375	0,1250	0,1351	0,1341	— 1,7	— 2,5	+ 8,1	+ 7,3
97	0,0687	0,0625	0,0692	0,0676	+ 0,7	— 1,6	+ 10,7	+ 8,2
98	0,0687	0,0625	0,0694	0,0682	+ 1,0	— 0,7	+ 11,0	+ 9,1
99	0,0687	0,0625	0,0690	0,0680	+ 0,4	— 1,0	+ 10,4	+ 8,8
100	0,0344	0,0313	0,0349	0,0344	+ 1,4	0	+ 11,5	+ 9,9
101	0,0344	0,0313	0,0342	0,0326	— 0,5	— 5,2	+ 9,3	+ 4,2
102	0,0344	0,0313	0,0348	0,0344	+ 1,1	0	+ 11,2	+ 9,9
103	0,0344	0,0313	0,0344	0,0344	0	0	+ 9,9	+ 9,9

Oberhalb 2,50 *g*/100 *ccm* sind die gefundenen Werte für das Hydrat deutlich zu klein und für den wasserfreien Zucker zu groß. Es folgt also, daß bei höheren Konzentrationen ein undefiniertes Gemisch beider Formen vorliegt.

Auf 100 *ccm* der wäßrigen Lösung umgerechnet, betragen die Fehler unterhalb der erwähnten Grenze etwa 0,05 *g*/100 *ccm*, oberhalb derselben wachsen die Fehler bis zu 0,64 *g*/100 *ccm*. Daraus folgt die Regel, daß bei solchen Lösungen (Weinen), die mehr als etwa 2—3 *g*/100 *ccm* Glucose enthalten, diese vor der Entwässerung auf mindestens diesen Gehalt zu verdünnen und die erhaltenen Werte auf die ursprüngliche Konzentration umzurechnen sind. Die Fehler sollen dabei 0,05 *g*/100 *ccm* nicht überschreiten.

Ganz analoge Versuche wurden auch mit Fructoselösungen verschiedener Konzentration durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß hier konzentriertere Lösungen verwendet wurden, da ja die Fructose in Süßweinen gewöhnlich überwiegt.

Aus der Tab. X (S. 418) ist ohne weiteres ersichtlich, daß noch bei einer Konzentration von 0,5 *g*/5 *ccm* oder 10 *g*/100 *ccm* die Fructose vollkommen als Hydrat mit ½ H_2O zurückbleibt. Auf das Hydrat berechnet, beträgt nämlich der Fehler ± 1,2%, während auf den wasserfreien Zucker berechnet, der Fehler zwischen +3,5 bis + 6,2% liegt. Das Hydrat selbst enthält theoretisch 5,0% Krystallwasser.

Auf 100 *ccm* umgerechnet, betragen die Fehler. auf das Hydrat berechnet. bei Konzentrationen unterhalb 10 *g*/100 *ccm* rund 0,05 *g*/100 *ccm*, während sie, auf wasserfreie Fructose berechnet, auf 0,48 *g*/100 *ccm* steigen. Nach weiteren 14 Stdn. sind bei Fructose nur unbedeutende Gewichtsabnahmen zu verzeichnen.

Die Fructose scheidet sich also vollkommen in Form ihres Hydrates bei viel größeren Konzentrationen aus, als das bei der Glucose der Fall ist.

Das Verdünnen des Süßweines bei der Extraktbestimmung mit Na_2SO_4 wird sich also nach dem Gehalt an Glucose richten müssen. Da man aber das Verhältnis beider Zuckerarten in der Regel nicht bestimmt, wird der Süßwein jedenfalls auf etwa 2—3 *g* 100 *ccm* des gesamten Zuckergehalts, auf Glucose berechnet, zu verdünnen sein.

Nach diesen Versuchen mit wäßrigen Lösungen einzelner Weinbestandteile wurden folgende Untersuchungen am Wein selbst ausgeführt.

In einem typischen Sauerwein mit 10 Vol.-% Alkohol, 0,08 *g* flüchtigen Säuren und 0,7 *g* Gesamtsäure (als Weinsäure berechnet) in 100 *ccm* Wein wurde der Extrakt einerseits durch Entwässerung mit Na_2SO_4, anderseits „indirekt" bestimmt. Im ersten Fall fanden wir 1,82 *g* Extrakt und im zweiten 1,75 *g*/100 *ccm*.

Von demselben Wein wurden 100 *ccm* mit 10 *ccm* Wasser verdünnt; der Extrakt wurde nach beiden obigen Verfahren noch einmal

Tabelle X.

Nr.	Enthalten		Gefunden		Differenz in % gegen			
			$C_6H_{12}O_6 . 0{,}5\,H_2O$		$C_6H_{12}O_6 . 0{,}5\,H_2O$		$C_6H_{12}O_6$	
	$C_6H_{12}O_6 . 0{,}5\,H_2O$	$C_6H_{12}O_6$	nach 8–9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.	nach 8–9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.	nach 8–9 Stdn.	nach weiteren 14 Stdn.
	g in 5 *ccm*							
104	1,0500	1,0000	1,0554	1,0412	+ 0,5	— 0,8	+ 5,5	+ 4,1
105	1,0500	1,0000	1,0538	1,0392	+ 0,4	— 1,0	+ 5,4	+ 3,9
106	0,5250	0,5000	0,5242	0,5168	— 0,2	— 1,6	+ 4,9	+ 3,4
107	0,5250	0,5000	0,5244	0,5155	— 0,1	— 1,8	+ 4,9	+ 3,1
108	0,2625	0,2500	0,2602	0,2566	— 0,9	— 2,3	+ 4,1	+ 2,3
109	0,2625	0,2500	0,2618	0,2596	— 0,3	— 1,1	+ 4,7	+ 3,8
110	0,1313	0,1250	0,1328	0,1300	+ 1,1	— 1,0	+ 6,2	+ 4,0
111	0 1313	0,1250	0,1316	0,1302	+ 0,2	— 0,8	+ 5,3	+ 4,2
112	0,0656	0,0652	0,0653	0,0650	— 0,4	— 0,9	+ 4,5	+ 4,0
113	0,0656	0,0652	0 0658	0,0652	— 0,3	— 0,6	+ 5,3	+ 4,3
114	0,0328	0,0313	0,0324	0,0321	— 1,2	— 2,1	+ 3,5	+ 2,6
115	0,0328	0,0313	0,0332	0,0328	+ 1,2	0	+ 6,0	+ 4,7
116	0,0328	0,0313	0,0324	0,0324	— 1,2	— 1,2	+ 3,5	+ 3,5

bestimmt. Wir erhielten dabei mit Na_2SO_4 1,66 *g*/100 *ccm* und „indirekt" 1,57 *g*/100 *ccm*.

Diese Untersuchung war notwendig, um uns einen quantitativ bestimmbaren Zusatz verschiedener Weinbestandteile zum Wein zu ermöglichen. Es wurden also zu 100 *ccm* des ursprünglichen Weines verschiedene Mengen Glycerin, Milchsäure und Zucker zugesetzt; dann wurde auf 110 *ccm* verdünnt. In den so gewonnenen Produkten wurde der Extrakt nach beiden Methoden experimentell bestimmt. Die so erhaltenen Werte wurden mit den berechneten verglichen.

Diese berechneten Werte sind folgendermaßen ermittelt worden: Zu den indirekt bestimmten Extraktwerten von 1,57 *g* 100 *ccm*, bezw. 1,66 *g*/100 *ccm*, wurden die zugesetzten Mengen Glycerin — Milchsäure in *g*/100 *ccm* zugezählt.

In der Tabelle XI sind die Untersuchungen mit Glycerin und Milchsäure eingetragen.

Tabelle XI.

Nr.	Zusatz von Glycerin + Milchsäure			Extrakt					
				indirekt			mit Na_2SO_4		
	Glycerin	Milchsäure	Summe	berechnet 1.57 + Zusatz	gefunden	Differenz	berechnet 1.66 + Zusatz	gefunden	Differenz
117	0,48	0,48	0,96	2,53	2,14	— 0,39	2,62	2,75	— 0,13
118	„	„	„	„	2,14	— 0,39	„	2,74	+ 0,12
119	0,66	0,62	1,27	2,84	2,32	— 0,52	2,93	3,04	+ 0,11
120	„	„	„	„	2,30	— 0,54	„	3,07	+ 0,14
121	0,89	0,81	1,70	3,27	2,61	— 0,66	3,36	3,52	+ 0,16
122	„	„	„	„	2,60	— 0,67	„	3,58	+ 0,22
123	1,08	0,99	2,07	3,64	2,76	— 0,88	3,73	3,92	+ 0,19
124	„	„	„	„	2,73	— 0,91	„	3,88	+ 0,15
125	1,65	1,62	3,27	4,84	3,43	— 1,41	4,93	4,81	— 0,12
126	„	„	„	„	3,43	— 1,41	„	4,86	— 0,07
127	1,97	1,36	3,33	4,90	3,51	— 1,39	4,99	5,07	+ 0,08
128	„	„	„	„	3,51	— 1,39	„	4,95	— 0,04

Die indirekt gefundenen Zahlen zeigen Werte, die niedriger sind als die berechneten. Diese Abweichungen steigen mit zunehmendem Glycerin- und Milchsäuregehalt. Die mit Na_2SO_4 gefundenen Werte stimmen aber mit den berechneten gut überein.

Mit zunehmendem Glycerin- und Milchsäuregehalt bekommen wir also mit dem indirekten Verfahren konsequent zu niedrige Zahlen. Das ist aber kein Wunder, wenn man bedenkt, daß das indirekte Verfahren

Tabelle XII.

Nr.	Zusatz von Glucose + Fructose				Extrakt					
					indirekt			mit Na_2SO_4		
	als $C_6H_{12}O_6 . H_2O$	als $C_6H_{12}O_6 . 0{,}5\ H_2O$	Summe der Hydrate	Summe ohne Krystallwasser	berechnet 1,57 + Zusatz ohne Krystallwasser	gefunden	Differenz	berechnet 1,66 + Zusatz beider Hydrate	gefunden	Differenz
129	0,25	0,24	0,49	0,45	2,02	2,04	+ 0,02	2,15	2,09	— 0,06
130	0,25	0,24	0,49	0,45	2,02	2,04	+ 0,02	2,15	2,12	— 0,03
131	0,48	0,49	0,97	0,90	2,47	2,48	+ 0,01	2,63	2,61	— 0,02
132	0,48	0,49	0,97	0,90	2,47	2,48	+ 0,01	2,63	2,62	— 0,01
133	0,98	0,97	1,95	1,80	3,37	3,38	+ 0,01	3,61	3,61	0
134	0,98	0,97	1,95	1,80	3,37	3,35	— 0,02	3,61	3,65	+ 0,04
135	1,24	1,20	2,44	2,26	3,83	3,82	— 0,01	4,10	4,09	— 0,01
136	1,24	1,20	2,44	2,26	3,83	3,82	— 0,02	4,10	4,11	+ 0,01
137	2,80	2,67	5,47	5,10	6,67	6,67	0	7,13	7,02	— 0,11
138	2,80	2,67	5,47	5,10	6,67	6,69	+ 0,02	7,13	7,04	— 0,03
139	2,90	2,78	5,68	5,29	6,86	6,77	— 0,09	7,34	7,05	— 0,29
140	2,90	2,78	5,68	5,29	6,86	6,77	— 0,09	7,34	7,04	— 0,30
141	4,14	5,18	9,32	8,71	10,28	10,22	— 0,06	10,98	10,66	— 0,32
142	4,14	5,18	9,32	8,71	10,28	10,22	— 0,06	10,98	10,61	— 0,37

die Dichte des Rohrzuckers (1,63) für den Gesamtextrakt voraussetzt, während Glycerin und Milchsäure eine viel kleinere Dichte besitzen.

Bei dem Natriumsulfatverfahren kommt dagegen jeder Extraktbestandteil voll zur Geltung ohne Rücksicht darauf, in welcher Menge er vorhanden ist.

Die Differenzen zwischen dem berechneten Gehalt an Extrakt plus Zusatz und den nach dem Natriumsulfatverfahren gefundenen Werten liegen zwischen $-0{,}04$ und $0{,}22\ g/100\ ccm$. Auf den Extrakt allein berechnet, bewegen sich also die Fehler rund zwischen 0,8 und $+6{,}6\%$. Auf 100 *ccm* des Weines berechnet, bewegen sich die Fehler in der ersten Dezimale der Werte für $g/100\ ccm$.

Ganz analoge Versuche wurden mit Zusätzen von Glucose und Fructose gemacht.

Die indirekt erhaltenen Zahlen stimmen recht gut mit dem tatsächlichen Gehalt überein, wenn die beiden Zuckerarten als wasserfrei in Rechnung gestellt werden, da die Dichten beider Zuckerarten sich nur wenig von der Dichte des Rohrzuckers unterscheiden.

Erst bei einem Gesamtzuckergehalt von mehr als $5\ g/100\ ccm$ sind die Na_2SO_4-Werte etwas zu niedrig, da bei diesen Konzentrationen die beiden Zuckerarten sich auch teilweise wasserfrei ausscheiden. Dieser Befund stimmt mit unseren schon erwähnten Erfahrungen an reinen Zuckerlösungen überein.

Auf Grund aller gewonnenen Erfahrungen kann folgende Vorschrift zur Bestimmung des Weinextrakts gegeben werden:

In einem Wägeglas von 8 *cm* Durchmesser und 3 *cm* Höhe werden etwa $5\ g$ Natriumsulfat, das den weiter oben gegebenen Vorschriften entspricht, genau abgewogen. Nachher werden 5 *ccm* Wein genau abpipettiert und wie üblich im Vakuum-Exsiccator entwässert. Nach 8 bis 9 Stdn. wird gewogen und das Gewicht nach weiteren 14 Stdn. kontrolliert. Dabei sind alle anderen oben erwähnten Einzelheiten zu berücksichtigen. Süßweine müssen zuerst auf etwa $2-3\ g/100\ ccm$ Zucker (als Glucose berechnet) verdünnt werden.

Auf Grund der früheren Erfahrungen von Njegovan ist es auch in diesem Fall höchstwahrscheinlich, daß man in kleinen Wägegläsern (etwa 6 *cm* ⌀) dieselben Ergebnisse innerhalb von 8—9 Stdn. erzielen kann.

In Anbetracht dessen, daß der Wein nicht gewogen, sondern gemessen wird, sind hier etwas größere Fehler als bei der Milch zu erwarten. Sie betragen einige Zehntel Gramm je 100 *ccm*.

Zagreb, Jugoslavien, Institut für analytische Chemie an der Technischen Fakultät der Universität und Chemische Abteilung am Hygienischen Institut.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

O. Fuchs.

Qualitative Analyse. Einen Trennungsgang der Kationen ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium beschreiben M. B. Stschigol und N. M. Doubinski[1]).

Nach einer kurzen Übersicht über mannigfache Versuche anderer Analytiker kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß jene Verfahren viel zu umständlich oder viel zu teuer sind.

Der Trennungsgang der Verfasser (s. Tab. I, S. 423) ist weitgehend unabhängig von störenden Anionen, wie z. B. PO_4''' und C_2O_4''. Organische Stoffe werden durch Abrauchen mit Salpetersäure (D 1,4) im Filtrat von (I) zerstört. Sollten unlösliche Erdalkalisulfate vorliegen, so kann man sie für sich allein untersuchen oder, nach Aufschluß mit Soda-Pottasche und Lösen der Carbonate in Salpetersäure, mit der Hauptlösung vereinigen.

Zunächst führt man die üblichen Vorproben auf NH_4^+, $Fe^{..}$, $Fe^{...}$, PO_4''' und As aus. Arsen wird aus alkalischer Lösung mit Zink, Aluminium oder Devardascher Legierung als Arsenwasserstoff entwickelt, weil dieser dann frei von Antimonwasserstoff ist.

Die Restlösung wird in drei Anteilen untersucht, wobei man mit dem größten nach Tab. I (S. 423) verfährt. Den zweiten Teil hält man für Reaktionen auf Anionen zurück, während man die übrige Lösung folgendermaßen auf Alkalien prüft:

Aus 5—10 *ccm* fällt man sämtliche Schwermetall- und Erdalkali-Ionen durch Kochen mit basischem Magnesiumcarbonat. Da eine geringe Menge an Barium, Strontium und Calcium durch Bildung löslicher Hydroxyde oder Bicarbonate noch vorhanden ist, so fällt man sie mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, filtriert ab, dampft das Filtrat ein und verglüht die Ammonsalze. Nach Aufnehmen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure halbiert man die Lösung: Kalium wird durch Fällen mit Natriumkobaltinitrit erkannt, während man Natrium in bekannter Weise mit Magnesium- oder Zink-Uranylacetat nachweist.

Recht interessant ist die Trennung der Erdalkalien aus essigsaurer Lösung, wie aus Tab. I, S. 423 (Niederschlag III 1) hervorgeht:

Calcium wird als $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$ niedergeschlagen. Da aber größere Mengen an $Ba^{..}$-Ionen eine ähnliche Fällung ergeben und $Ca^{..}$-Ionen vortäuschen können, so kocht man nach Filtration den Niederschlag in einer Porzellanschale mit Zinksulfat. Hierdurch entsteht das noch schwerer lösliche Zinkferrocyanid:

$$Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 2\,Zn^{..} \longrightarrow Zn_2Fe(CN)_6 + Ca^{..} + 2\,NH_4^+.$$

Bei Anwesenheit von Barium entsteht außerdem unlösliches Bariumsulfat. Die Lösung enthält nur noch Calcium als Erdalkali-Ion, das man aus stark ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumoxalat nachweist.

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 257 (1936).

Tabelle I.

Prüfung auf: $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$.
HCl, leicht erhitzen, abkühlen:

Niederschlag I: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. + 20%igem CH_3COONH_4:

Niederschlag I 1: AgCl, Hg_2Cl_2. Wie üblich mit NH_4OH zu trennen und nachzuweisen.

→ $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$.

Filtrat: + K_2CrO_4 oder + H_2SO_4: → $PbCrO_4$ oder $PbSO_4$.

→ $Pb^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: Zur Trockne eindampfen, 2mal mit HNO_3 (D 1,4) abrauchen, in HNO_3-haltigem Wasser unter Zusatz von NH_4NO_3 aufnehmen:

Niederschlag II: SnO_2, Sb_2O_5, Sb_2O_3. Lösen in 25%iger HCl + wenig H_2O_2 oder Na_2O_2. Eine Probe auf Zinnfolie: schwarzer Fleck:

→ $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$.

Den Rest der Lösung reduziert man mit Fe:

Niederschlag II 1: Sb.

Filtrat: $SnCl_2$, $FeCl_2$, $HgCl_2$: Hg_2Cl_2.

→ $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

2. + 1 Tropfen $CuSO_4$; + NaOH + NaOCl (oder Br_2), kochen: Rotviolette Farbe ($MnO_4^{\prime}$):

→ $Mn^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: erhitzen, + gesättigte Na_2CO_3-Lösung im Überschuß + gesättigte NH_4Cl-Lösung. Man gießt in ein gleiches Volumen erwärmtes konzentriertes Ammoniak, schwenkt um, erhitzt noch 5 min, fügt etwas Ammoniak zu und filtriert warm:

Niederschlag III: Carbonate und Hydroxyde von Pb, Bi, FeIII, Mn, Al, Cr, Ba, Sr, Ca, möglicherweise $MgNH_4PO_4$, $MgNH_4AsO_4$. Gut auswaschen, + NaOH + Na_2O_2, 5 min kochen, filtrieren:

Niederschlag III 1: Lösen in 30%igem CH_3COOH in Gegenwart von Na_2HPO_4, erhitzen, filtrieren:

Niederschlag III 1 A: $BiPO_4$, $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$. Auswaschen mit HNO_3:

Niederschlag III 1 A a: in 2—3 *ccm* HCl lösen, weitgehend einengen, + H_2O, halbieren: 1. + KJ + $Sn(OK)_2$

→ $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$.

Filtrat: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Wie üblich nachzuweisen.

→ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Filtrat: $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, H_3PO_4.

1. Zu 2 *ccm* Lösung + NH_4Cl, erhitzen, + $K_4Fe(CN)_6$: $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$, ($Ba^{\cdot\cdot}$).

Niederschlag kochen mit $ZnSO_4$:

Niederschlag: $Zn_2Fe(CN)_6$ ($BaSO_4$); verwerfen.

Filtrat: + NH_3 im Überschuß $(NH_4)_2C_2O_4$:

→ $Ca^{\cdot\cdot}$.

2. Zu 3 *ccm* Lösung + $K_2Cr_2O_7$, 5 min kochen, abkühlen, filtrieren:

Niederschlag III 1 B: $BaCrO_4$

→ $Ba^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: + gesätt. $(NH_4)_2SO_4$:

Niederschlag III 1 C: $SrSO_4$

→ $Sr^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: + $(NH_4)_2SO_4$ + $(NH_4)_2C_2O_4$, kochen:

Niederschlag: verwerfen.

Filtrat: + NH_3 + Na_2HPO_4:

→ $Mg^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: Pb, Al, CrVI als Anionen. CrVI wie üblich nachzuweisen.

+ verd. H_2SO_4:

Niederschlag: III 2: $PbSO_4$.

→ $Pb^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: NH_4OH: $Al(OH)_3$

→ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Filtrat: Ammine von Hg, Cu, Cd, Co, Ni, Zn; möglicherweise $Mg^{\cdot\cdot}$.

1. Blaue Farbe → $Cu^{\cdot\cdot}$; + CH_3COOH + $K_4Fe(CN)_6$: $Cu_2Fe(CN)_6$ → $Cu^{\cdot\cdot}$.
2. Zu 2 *ccm* Lsg. HCl + $SnCl_2$: weißer, beim Erhitzen grau werdender Niederschlag von Hg_2Cl_2: → $Hg^{\cdot\cdot}$.
3. Zu 5—6 Tropfen Lösung + Dimethylglyoxim: → $Ni^{\cdot\cdot}$.
4. Zu 2 *ccm* Lösung + Na_2HPO_4: → $Mg^{\cdot\cdot}$.
5. Zum Rest + CH_3COOH, einengen auf 2—3 *ccm*; zu 1 *ccm* + CH_3COOH + KNO_2: $K_3Co(NO_2)_6$ → $Co^{\cdot\cdot}$; zum Rest + 15%ige NaOH; NH_3 verkochen, + heißes Wasser, filtrieren:

Niederschlag IV: $Cd(OH)_2$, (HgO), $Cu(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Ni(OH)_2$. Auswaschen mit KJ, um HgO in lösliches K_2HgJ_4 überzuführen. Niederschlag in wenig HCl lösen, NaOH, bis leichte Trübung entsteht, + KCN + $(NH_4)_2S$:

→ $Cd^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: $NaZnO_2$ + CH_3COOH + $K_4Fe(CN)_6$ oder + $(NH_4)_2S$:

→ $Zn^{\cdot\cdot}$.

Zu einer neuen Probe der Erdalkaliacetate setzt man Kaliumdichromat im Überschuß, um Barium zu entfernen: Strontium wird im Filtrat mit Ammoniumsulfat niedergeschlagen. Um Magnesium zu finden, filtriert man das Strontiumsulfat ab, entfernt das restliche Strontium und das Calcium durch ein Ammonium-sulfat-oxalatgemisch und weist aus ammoniakalischer Lösung das Magnesium als $MgNH_4PO_4$ nach.

Weitere Einzelheiten ersieht man aus der Originalarbeit.

F. Pozna und E. Migray[1] geben ein Verfahren für die Untersuchung von „Schwermetall"-Salzlösungen an (s. Tab. II, S. 425). Barium, Strontium und Calcium sollen nach Möglichkeit nicht vorhanden sein; ihre Sulfate würden zum großen Teil zusammen mit Bleisulfat ausfallen.

Die Trennung stützt sich im wesentlichen auf bekannte Reaktionen. Beachtenswert ist die Trennung des Kobalts vom Nickel (s. Niederschlag 3 A d) mit Natriumsulfid aus alkalischer tartrathaltiger Lösung, aus der nur Kobaltsulfid niedergeschlagen wird.

Wie die Verfasser bemerken, können die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ auch nebeneinander nachgewiesen werden.

Die Trennung der Erdalkalien und Alkalien führt C. H. Greene[2] auf folgende Weise durch: Die ammonsalzhaltige, neutralisierte Lösung wird mit Ammoniumcarbonat versetzt und aufgekocht, wodurch Barium, Strontium, Calcium und, besonders bei Abwesenheit dieser drei Metalle, größere Mengen an Magnesium ausfallen.

Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und zur völligen Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten nimmt man mit konz. Salpetersäure (D 1,4) auf, in der Barium- und Strontiumnitrat ungelöst bleiben und in bekannter Weise als $BaCrO_4$ und $SrCrO_4$ nachgewiesen werden können. Die Filtration der Nitrate läßt sich nur mit Hilfe von Asbest durchführen; auch muß man mit konz. Salpetersäure auswaschen.

Das calcium- und vielleicht auch magnesiumhaltige Filtrat wird im Pyrexbecher eingedampft und der Rückstand stark geglüht. Hierdurch liefert Magnesium durch Bildung von Oxyd oder basischem Salz einen in Wasser unlöslichen Rückstand, während Calcium sich in heißem Wasser wieder löst und mit Kaliumoxalat nachgewiesen werden kann.

Das Hauptfiltrat, das Alkalien und noch Magnesium enthält, wird auch eingedampft, der Rückstand ausgeglüht und nochmals mit konz. Salzsäure abgeraucht. Die Chloride löst man in 3 *ccm* Wasser und prüft in drei Einzelproben auf $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$:

1. Zu 1 *ccm* Lösung setzt man 0,02 *ccm* p-Nitrobenzol-azoresorcinol und 1 Tropfen Natronlauge: ein himmelblauer Niederschlag deutet auf $Mg^{\cdot\cdot}$.

2. 1 *ccm* Lösung wird wie üblich mit Natrium-Hexanitro-Kobaltiat auf $K^{\cdot}$ geprüft.

3. Den Rest verdünnt man aufs 20fache und prüft in 1 *ccm* mit Alkohol und Magnesium-Uranylacetat auf Natrium.

---

[1] Annali Chim. Appl. **26**, 78 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 138 (1936). — [2] Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 346 (1936).

Tabelle II.

Prüfung auf: Ag, Hg$_2$, Pb, Hg II, Bi, Cu, Cd, Sn, As, Sb, V, Mo, W, Se, Te, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, U, Mn, Mg. + HCl, filtrieren:

Niederschlag 1: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Wie üblich zu trennen.

Filtrat: $+ H_2SO_4$, um Rest von Pb zu fällen:

Niederschlag 2: $PbSO_4$ → Pb.

Filtrat: $+ NH_3 + Na_2S_x$: ($2 \leqq x \leqq 5$).

Niederschlag 3: HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS, CoS, NiS, ZnS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, UO_2S, MnS, FeS (Fe_2S_3). 10%ige HCl, an H_2S kalt gesättigt:

Filtrat: Zn$^{\cdot\cdot}$, Al$^{\cdot\cdot\cdot}$, Cr$^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Mn$^{\cdot\cdot}$, Fe$^{\cdot\cdot}$. Wie üblich zu trennen.

Niederschlag 3 A: HgS, Bi_2S_3, CuS, CdS, CoS, NiS. + heiße verd. HNO_3:

Niederschlag 3 Aa: HgS: Wie üblich lösen: + KJ: HgJ_2 → Hg II.

Filtrat: + NH_3:

Niederschlag 3 Ab: $Bi(OH)_3$. → Bi.

Filtrat: NH_3 verkochen. + HCl + Na_2CO_3 + $Na_2S_2O_3$, zum Sieden erhitzen:

Niederschlag 3 Ac: CuS. → Cu.

Filtrat: + alkalisches $NaKC_4H_4O_6$ + Na_2S:

Niederschlag 3 Ad: CdS, CoS. *α*) Gelbe Farbe deutet auf Cd mit höchstens Spur Co (Boraxperle). *β*) Schwarze Farbe deutet auf Co oder auf Co und Cd. Man kocht mit verd. H_2SO_4:

Filtrat: rotbraun. Kochen mit NaOCl, oder ansäuern mit CH_3COOH: Schwarze Fällung: → Ni.

Niederschlag: **3 Ad *β*:** CoS. Lösen in HNO_3; + NH_4Cl + NH_3 + NaOCl: Roter Niederschlag: → Co.

Filtrat: Cd$^{\cdot\cdot}$ + H_2S: → Cd.

Filtrat: Sulfosalze der Elemente As, Sb, Sn, V, Mo, W, Se, Te sowie Mg$^{\cdot\cdot}$-Ion + HCl:

Niederschlag 4: Sulfosäuren. Wie üblich zu trennen.

Filtrat: Mg$^{\cdot\cdot}$. + NH_3 + Na_2HPO_4. → Mg.

Tabelle III.

Prüfung auf $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}(^{\cdot\cdot})$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$,

Niederschlag I: $AgCl$, Hg_2Cl_2. + 5 Tropfen 5%iges KCN; erwärmen:

Zentrifugat: Auf 0,1 *ccm* einengen; + 1 Tropfen Bromwasser, um + H_2S unter Druck 5 min; Abstumpfen mit 28%igem NH_3, bis

Niederschlag II: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2. + 0,3 *ccm* 2 n-KOH:

Niederschlag: Hg Verwerfen.

Zentrifugat: $Hg(CN)_2$, $KAg(CN)_2$.

Rückstand II 1: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS. + 0,2 *ccm* 6 n-HNO_3, kochen:

Zentrifugat: Mit 3 n-HCl eben ansäuern:

Zu 1 Tropfen auf Filterpapier (C. S. u. S. 601) + 1 Tropfen 2 n-HNO_3 + 1 Tropfen p-Dimethylaminobenzalrhodanin: Roter Fleck:

1 Tropfen auf frisch bereitetes $SnCl_2$-Papier, + frisch destilliertes Anilin: Schwarzbrauner Fleck (nach 1 min):

Rückstand II 1 A: HgS; lösen in 2 Tropfen 6 n-HCl + 1 Tropfen H_2O_2. (Weiterer Nachweis wie bei $Hg_2^{\cdot\cdot}$):

Zentrifugat: 1 Tropfen auf der Tüpfelplatte + 1 Tropfen 5%iges Bleiacetat + 2 bis 3 Tropfen Na_2SnO_2: Schwarze Fällung: ⟶ $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$. Zu 1 weiteren Tropfen + 1 Tropfen 50%iges CH_3COONH_4, + 6 n-NH_4OH, bis alkalisch. Nach dem Zentrifugieren 1 Tropfen auf Carminsäure-Papier: Blauer Fleck, der auch nach dem Trocknen verbleibt: ⟶ $Pb^{\cdot\cdot}$. Zu 1 weiteren Tropfen auf Filterpapier + 28%iges NH_4OH + 1 Tropfen Rubeanwasserstoffsäure: Schwarzer Fleck: ⟶ $Cu^{\cdot\cdot}$. Aus 0,5 *ccm* Lsg. entferne man Pb und Bi durch konz. NH_3. Nach Verkochen des NH_3, + H_2O + 1 Tropfen gesätt. KJ-Lösung + 2 Tropfen 1-(2-Chinoyl)-4-Allylthiosemicarbazid in 50%igem C_2H_5OH: Grünlich-gelbe Opalescenz (oder Fällung) in 2 min, unlöslich in 6 n-NH_4OH:

Niederschlag II 2: As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2. Mit 5—8 Tropfen 6 n-HCl kochen:

Zentrifugat: Verwerfen.

Rückstand II 2 A: As_2S_3. In 6 n-KOH lösen und im Blankschen Mikrogasprüfer mit Al-Pulver über dem Wasserbad erhitzen: AsH_3, mit $HgCl_2$-Papier nach Gutzeit nachzuweisen:

Zentrifugat: $SbCl_3$, $SnCl_4$. 1 Tropfen auf 1 Stck. Papier, das kurz vor her mit [H_3PO_4, 12 MoO_3] getränkt wird: Lavendelblauer Fleck. ⟶ $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$. Nach Reduktion der Restlösung mit Mg-Pulver und Filtration des Sb über ein Capillarfilter (s. Originalarbeit), 1 Tropfen Filtrat auf [$(NH_4)_3PO_4$, 12 MoO_3]-Papier: Dunkelblauer Fleck:

↓ $Ag^{\cdot}$. ↓ $Hg_2^{\cdot\cdot}$. ↓ $Hg^{\cdot\cdot}$. ↓ $Cd^{\cdot\cdot}$. ↓ $As^{\cdot\cdot\cdot}$. ↓ $Sn^{\cdot\cdot}(^{\cdot\cdot})$.

Mn^{++}, Cr^{+++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^{+}, Na^{+}, Li^{+}. + 6 n-HNO_3 + 1 Tropfen 6 n-HCl, zum Sieden erhitzt:

Sn^{++} zu oxydieren. Überschuß an Br, verkochen. + 1 *ccm* 3 n-HCl, zum Sieden erhitzen. Acidität = 0,3 n-HCl ($p_H \sim 0{,}5$; tüpfeln mit Methylviolett). Aufkochen; + H_2S:

Zentrifugat: H_2S verkochen, über Mikrofilter gießen und auf 0,5 *ccm* eindampfen. + 10%iges NH_4Cl + NH_3, bis stark alkalisch, zum Sieden erhitzen: + H_2S:

Niederschlag III: CoS, NiS, (FeS), MnS, ZnS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$. In der Hitze mit 3—4 Tropfen 6 n-(oder 12 n-) HCl + 1 Tropfen H_2O_2 lösen; + 3 bis 4 Tropfen H_2O. 1 Tropfen + NH_3, bis eben noch sauer, (+ Na_2HPO_4, wenn Fe^{+++} vorhanden) + 1 Tropfen α-Nitroso-β-Naphthol: Roter Fleck (auf dem Tüpfelpapier): ⟶ Co^{++}. 1 Tropfen + NH_3, bis alkalisch, zentrifugieren. 1 Tropfen des Zentrifugats auf Filterpapier + 1 Tropfen 1%iges Dimethylglyoxim: ⟶ Ni^{++}. 1 Tropfen Lsg. + 1 Tropfen 6 n-KOH + 1 Tropfen H_2O_2 kochen. + 6 n-H_2SO_4, bis sauer; auf Filterpapier + 1 Tropfen Diphenylcarbazid: Blaue bis purpurne Farbe: ⟶ Cr^{+++}. 0,5 *ccm* Lsg. + 6 n-NaOH, bis stark alkalisch, zentrifugieren. Zur Hauptmenge des Zentrifugats + HCl, + 1 Tropfen „Aluminon". Nach 3—4 min eben alkalisch mit 10%igem $(NH_4)_2CO_3$: Hellroter Niederschlag: ⟶ Al^{+++}. Restlsg. dieses Zentrifugats auf der Tüpfelplatte + 1 Tropfen 5%iges $CuSO_4$, + 6 n-CH_3COOH, bis sauer, + 1 Tropfen $(NH_4)Hg(CNS)_4$: Sehr langsam entstehender, violetter Niederschlag: ⟶ Zn^{++}. 1 Tropfen Urlösung + 1 *ccm* H_2O + 3 Tropfen 17 n-HNO_3, kräftig kochen; + festes $NaBiO_3$: Purpurfarbe (MnO_4^{-}):

▼ Mn^{++}.

Zentrifugat: Nach Beseitigung von H_2S, (+ 1 Tropfen 10%iges NH_4Cl) + 28%iges NH_4OH + 2 Tropfen 10%iges $(NH_4)_2CO_3$, 2 min stehen lassen:

Niederschlag IV: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$. In möglichst wenig 3 n-HNO_3 lösen; + 2 Tropfen 50%iges CH_3COONH_4. + tropfenweise 10%iges $(NH_4)_2C_2O_4$, bis ein weißer Niederschlag eben entsteht: CaC_2O_4, mit Mikro- oder Spektroskop zu prüfen:

Niederschlag IV 1: CaC_2O_4.

Zentrifugat: + tropfenweise $(NH_4)_2CrO_4$ in geringem Überschuß; $p_H < 7$; 2 min stehen lassen:

Niederschlag IV 2: $BaCrO_4$. Prüfung aus salzsaurer Lsg.: als $BaSO_4$ oder mit Flammenfärbung oder Spektroskop.

Zentrifugat: + 6 n-NH_4OH + gleiches Volumen an 95%igem Alkohol: $SrCrO_4$. Prüfung mit Flammenfärbung oder Spektroskop.

Zentrifugat: + 10%iges $(NH_4)_2HPO_4$ in geringem Überschuß; 3—5 min stehen lassen.

Niederschlag V: $MgNH_4PO_4$. Prüfung mit Mikroskop.

Zentrifugat: Im 2 *ccm*-Tiegel fast zur Trockne eindampfen, + 2 Tropfen 12 n-HCl; gänzlich eindampfen, Ammonsalze verglühen. Lösen in 0,5 *ccm* kochendem Wasser: 1 Tropfen auf der Tüpfelplatte + 1 Tropfen $NaPb[Co(NO_2)_6]$: Orangegelber Niederschlag: ⟶ K^{+}. 2 Tropfen Lsg. im Zentrifugenglas + 16 Tropfen $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ + 18 Tropfen 95%iger C_2H_5OH: Gelblich weiße Fällung oder Trübung innerhalb 15 min ⟶ Na^{+}. Restlsg. + 1 Tropfen 28%iges NH_4OH = $^1/_{10}$ ihres Volumens 0,2 n-Na_2HPO_4 + viel 95%iger Alkohol: Schwerer, gelatinöser Niederschlag, beim Schütteln und Kochen unverändert, in kochendem, verd. Alkohol unlöslich: Li_3PO_4:

▼ Mg^{++}.

▼ Ca^{++}.

▼ Ba^{++}.

▼ Sr^{++}.

▼ Li^{+}.

Wie der Verfasser noch hinzufügt, stört PO_4'''-Ion den Natriumnachweis, so daß man es vorher als $MgNH_4PO_4$ entfernen muß. (PO_4'''-Ion stört aber nicht nur an dieser Stelle, sondern es beeinträchtigt überhaupt den ganzen Trennungsgang, zumal, wenn es in größerer Konzentration vorhanden sein sollte. Schon beim Versetzen der Urlösung mit Ammoniumcarbonat können Erdalkaliphosphate ausfallen, deren salpetersaure Lösungen nach dem Einengen die glühbeständigen Ortho-, Pyro- und Metaphosphate hinterlassen. O. F.)

Einen systematischen Trennungsgang der Kationen in halbmikrochemischer Form beschreiben J. H. Winkley, L. K. Yanowski und W. A. Hynes[1]). Sie halten sich eng an den üblichen Analysengang mit den Gruppenreagenzien HCl, H_2S, $NH_3 + H_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ (s. Tab. III, S. 426/27). Alle Metallsalze liegen als Nitrate oder Chloride vor. Die Konzentrationen an jedem Metall sind durchschnittlich 10 *mg ccm*: bei Anwendung von 0,2 *ccm* Untersuchungslösung sind demnach 2 *mg* je Kation vorhanden.

Zur Identifizierung von Schwermetallen benutzen die Verfasser im wesentlichen die Mikroreaktionen von F. Emich, F. Feigl u. a., während die Erdalkalien und Alkalien nach den auch in der Makroanalyse üblichen Methoden gefunden werden; Mikroskop und Spektralapparat sind auch hier unentbehrliche Hilfsmittel.

Gase, wie etwa Ammoniak und Arsenwasserstoff, werden im Blankschen Mikro-Gas-Analysator entwickelt und nachgewiesen.

Statt der Filtration bedienen sich die Verfasser fast immer der Zentrifuge, die vor allem das Auswaschen der Niederschläge bedeutend erleichtert und beschleunigt.

Nach Ausführung einiger Vorproben auf NH_4^+, $Fe^{..}$, $Fe^{...}$ beschreiben die Verfasser den eigentlichen Analysengang, wie er in Tab. III wiedergegeben ist. Weitere Feinheiten, wie z. B. die Handhabung der Waschwässer, finden sich in der Originalarbeit, die auch noch eine tabellarische Übersicht über die Konzentrationen aller zur Anwendung gelangenden Reagenzien enthält.

Einen Trennungsgang für die Anionen beschreiben F. Pozna und E. Migray[2]). Zur Anwendung gelangen nacheinander die üblichen Gruppenreagenzien $Ba(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $AgNO_3$, wie man ohne weiteres aus Tab. IV (S. 429) ersieht.

(Daß die Anionen teilweise gegenseitig reagieren können, ist bekannt; so bilden sich beim Kochen der Ursubstanz, die z. B. CN' und S_2O_3'' enthält, mit Soda stets die Ionen: CNS' und SO_3'':

$$CN' + S_2O_3'' \longrightarrow CNS' + SO_3''.$$

Bei Anwendung äquivalenter Gemische der Anionen bietet der Analysengang sonst keine Schwierigkeiten. O. F.) Einzelreaktionen findet man in der Originalarbeit.

[1]) Mikrochemie **21**, 102 (1936). — [2]) Annali Chim. Appl. **26**, 81 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 138 (1936).

Tabelle IV.

Prüfung auf: (CO_3''), S'', S_2O_3'', SO_3'', SO_4'', F', Cl', Br', J', ClO_3', JO_3', CN', CNS', $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, PO_4''', B_4O_7'', SiO_3'', CH_3COO' und Anionen mit den Elementen As, Sb, Cr, Mo, W.

(Lösung oder) Soda-Auszug + $Ba(NO_3)_2$:

Niederschlag (1): (CO_3''), S_2O_3'', SO_3'', SO_4'', JO_3', PO_4''', B_4O_7'', SiO_3'', F', Anionen mit den Elementen As, Sb, Cr, Mo, W, als Ba-Salze.

Filtrat: $-(NH_4)_2CO_3$ im Überschuß; NH_3 völlig verkochen; $+ ZnSO_4$ + etwas Na_2CO_3 + verd. H_2SO_4, bis eben sauer:

Niederschlag (2): S'', CN', $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$ als Zn-Salze.

Filtrat: $+ HNO_3$: Milchige Trübung: S (aus S_2O_3''.) $- AgNO_3$:

Niederschlag (3): Cl', Br', J', CNS' als Ag-Salze. Der grössere Anteil wird nach Schmelzen mit $KNaCO_3$ auf Br', J', CNS' geprüft. Der Rest wird mit $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. geschüttelt, wobei nur AgCl in das schwerer lösliche $Ag_4Fe(CN)_6$ übergeht: $4\,AgCl + Fe(CN)_6'''' \longrightarrow Ag_4Fe(CN)_6 + 4Cl'$. Filtrieren und gut auswaschen:

Filtrat: ClO_3', CH_3COO'.

Niederschlag (3A): $+ FeCl_3$: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. $\longrightarrow Cl'$.

Filtrat: Verwerfen.

Auf CO_3'', NO_2', NO_3' prüft man die Ursubstanz direkt. Silbernitrat und Ferrichlorid werden in 0,1 n-Konzentrationen angewendet, während alle übrigen Reagenslösungen 0,5 n sind.

Zur Auffindung der Kationen der Ammoniumsulfidgruppe, der Erdalkalien und Alkalien in Gegenwart von PO_4'''-Ion benutzt C. N. Potschinok[1]) die Löslichkeit der Erdalkaliphosphate in Aluminiumnitrat. Er fällt die Untersuchungslösung mit Ammoniak, Ammoniumsulfid und Dinatriumphosphat. In der einen Hälfte des Niederschlages wird auf die Glieder der Ammoniumsulfidgruppe ohne Rücksicht auf Erdalkalien geprüft. Den anderen Teil behandelt man mit Aluminiumnitrat und fällt nochmals Aluminium und die übrigen Glieder der Schwefelammoniumgruppe mit Ammoniumsulfid aus; im Filtrat findet man jetzt die Erdalkalien.

Die Prüfung auf Alkalien wird in einer neuen Substanzprobe vorgenommen.

S. Jshimaru[2]) gibt einen kritischen Überblick über bekannte Methoden zur Entfernung des Phosphat-Ions aus der Schwefelammoniumgruppe. Er teilt sie in drei Untergruppen ein: Abscheidung des PO_4III-Restes

A. mit Eisen-, Blei-, Wismut-, Zirkonsalzen,

B. mit Zinn und Zinnverbindungen,

C. mit den Säureresten PO_4III und C_2O_4II. „Neue Phosphatmethode".

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 140 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 138 (1936). — [2]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **24**, 426 (1935).

A. Am bekanntesten ist wohl die Methode der Phosphatabscheidung als EisenIII-phosphat aus essigsaurer Lösung bei 100° C. Wie der Verfasser feststellt, läßt sich das Eisenphosphat auch aus schwach salpetersaurer Lösung mit einem Überschuß an EisenIII-nitrat abscheiden, wenn man nur eine richtige Wasserstoff-Ionen-Konzentration innehält. Als zweckmäßiger Indikator erweist sich Methylorange (p_H-Wert $\sim$ 4). Auch in diesem Falle fällt der Überschuß an Eisen durch Hydrolyse bei 100° C als EisenIII-hydroxyd; die Erdalkalien lassen sich durch gründliches Auswaschen gut entfernen. Der Verfasser hält diese Methode dann für besonders brauchbar, wenn schon die Ursubstanz viel Eisen enthält.

Die Beseitigung des PO_4'''-Ions als kolloidales Bleiphosphat stößt schon auf große Schwierigkeiten, da der Niederschlag schwer filtrierbar ist und die Ionen Al''', Cr''', Fe''' hartnäckig festhält. Nachteilig wirkt sich auch die Notwendigkeit aus, den Überschuß an Blei mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

Bedeutend besser ist das krystalline Wismutphosphat[1]) zu handhaben, zumal es noch in 0.5 n-Salpetersäure fast unlöslich ist. Da nur das Ferri-Ion infolge Komplexbildung mitfällt, schlug A. Keschan[2]), der diese Methode einführte, vor, das Ferri-Ion mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren und anschließend die Fällung mit Wismutoxynitrat vorzunehmen, wodurch Wismutphosphat und Wismutsulfid zusammen ausfallen; ein Überschuß an Bi''' muß nochmals mit Schwefelwasserstoff-Wasser entfernt werden.

Bei Abwesenheit des Ferri-Ions wird der Schwefelwasserstoff gänzlich vermieden; der Überschuß des Wismuts wird durch Hydrolyse aus siedend heißer, stark verdünnter Lösung beseitigt. In diesem Falle schlägt S. Jshimaru jedoch vor, den Niederschlag von Wismutphosphat zuerst zu filtrieren und das überschüssige Wismut-Ion aus dem unverdünnten Filtrat durch Schwefelwasserstoff-Gas zu entfernen.

Im allgemeinen ist diese Methode der Phosphatabscheidung viel günstiger als die beiden vorhergehenden; bei Abwesenheit von Eisen darf sie als die beste überhaupt bezeichnet werden.

Auch Zirkonylsalze werden für die Abtrennung angewendet. Der Verfasser neutralisiert die Untersuchungslösung unter Zusatz von Salmiak mit Ammoniumhydroxyd, bis zugesetztes Thymolblau in Rot umschlägt. Nach Zusatz von 2 *ccm* Zirkonylchlorid-Lösung mit einem Gehalt von 50 *mg* Zr *ccm* und etwa $^1/_4$stündigem Aufkochen fällt Zirkonphosphat. Der Überschuß an Zirkon wird zum großen Teil mitgefällt, so daß eine Nachbehandlung der Lösung nicht erforderlich ist. Obwohl der Niederschlag sehr schlecht filtrierbar ist, enthält er nur wenig Chrom und Eisen.

B. Die verschiedenen Methoden, mit Hilfe von Zinn und Zinnverbindungen die Phosphatscheidung vorzunehmen, beruhen auf dem Prinzip, das PO_4'''-Ion aus mineralsaurer Lösung mit α- oder β-Zinnsäure niederzuschlagen. Nach eingehender Untersuchung kommt der Ver-

[1]) S. Ishimaru, a. a. O., S. 439. — [2]) Diese Ztschrft. **65**, 346 (1924/25).

fasser[1]) zu dem Schluß, daß die Zinn-Niederschläge sämtlich den Nachteil besitzen, große Mengen an Chrom und Eisen einzuschließen. Diese Methoden besitzen daher keinen Vorzug gegenüber den unter A erwähnten.

C. Recht interessant sind die Verfahren, die nicht auf eine Beseitigung der Phosphorsäure hinzielen, sondern neue Trennungsgänge unter Zuhilfenahme von Diammoniumphosphat und Ammoniumoxalat erforderlich machen. Die Aufgabe ist nicht leicht zu lösen, wie der Verfasser an einigen Beispielen[2]) zeigt. Am besten scheint die von T. B. Smith[3]) empfohlene „neue" Phosphatmethode zu sein, da sie leicht ausführbar und genau ist. Ishimaru empfiehlt jedoch, die Zerlegung von Bariumsulfat und Strontiumsulfat nicht durch kochende Sodalösung, sondern durch schmelzende Soda vorzunehmen.

A. G. Kobljanski[4]) benutzt die Systeme Wasser-Kaliumcarbonat-Äthylalkohol und Wasser-Ammoniumsulfat-Äthylalkohol zur Trennung gewisser Säuren. Bei Anwesenheit genügend großer Mengen der Anionen erhält er zwei Schichten. So lassen sich Cl- und CNS-Ion gut von $Fe(CN_6)'''$ und $Fe(CN)_6''''$ trennen, ebenso $Fe(CN)_6'''$ von $Fe(CN)_6''''$. Auch kann man andere organische Substanzen aus wäßrigen Lösungen, die Kaliumcarbonat oder Ammoniumsulfat enthalten, mit Äthylalkohol ausschütteln.

Die Ausführung von Flammenfärbungen an gekühlten Reagensgläsern beschreibt A. R. Clark[5]). Er prüfte die selteneren Elemente Li, Rb (nicht Ru!), Cs, B, Sc, In, Tl, Ti, Zr, Ge, Se, Te. Metallische oder gefärbte Rückstände erhält man bei Gold, Beryllium, Uran und den Platinmetallen. Die Flammenfärbung der Ytter- und Cer-Erden, sowie der Elemente Ga, V, Nb, Ta, W ist nicht charakteristisch, die des Molybdäns unsicher. Die Erfahrungsgrenzen schwanken innerhalb einiger Zehnerpotenzen. O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fischbach. O. Fuchs.

Erdalkalien. Barium. A. W. Winogradow[6]) berichtet über die direkte Titration von Bariumsalzen mittels Kaliumchromats in Gegenwart von Rosolsäure als Indikator und zeigt die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung von Sulfaten, insbesondere des Schwefels in Pyriten und Schlacken. Zunächst gibt der Verfasser eine Zusammenstellung der darüber bislang erschienenen Arbeiten, bei deren Nachprüfung er keine befriedigenden Resultate erhalten hat.

Die vorgeschlagene Methode benutzt Rosolsäure als Indikator, der beim p_H-Wert 8 rot, beim p_H-Wert 6.9 gelb gefärbt ist. Die schwach

[1]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **24**, 448 (1935). — [2]) a. a. O., S. 461, 473. — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1933, S. 253. — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) S. 1494 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 342 (1936). — [5]) Journ. of chem. Education **13**, 383 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2410 (1936). — [6]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 285 (1935).

alkalische Reaktion des Kaliumchromats bedingt daher einen Umschlag nach Rot, während das Kaliumchlorid, das aus der Umsetzung mit Bariumchlorid herrührt, die wäßrige Lösung der Rosolsäure gelb bis orangegelb färbt. Wird also eine Bariumchloridlösung unbekannten Gehalts in Gegenwart von Rosolsäure mit Kaliumchromat titriert, wobei der p_H-Wert der Urlösung durch zugefügtes Calciumcarbonat auf 6,9 gehalten wird, so tritt nach Ausfällung der gesamten Bariummenge als Chromat ein Umschlag nach Rot ($p_H = 8$) ein, was auf einen sehr geringen Überschuß an Kaliumchromat zurückzuführen ist. Zur Titration verwendet man für ein Volumen von 25—50 *ccm* 6 Tropfen einer 0,1%igen Rosolsäurelösung; die Chromatlösung enthält im Liter 9,71 *g* K_2CrO_4. Der Umschlag von Gelb in Rot ist leicht zu erkennen. Der Titer der Chromatlösung wird folgendermaßen bestimmt. Man titriert zunächst Kaliumdichromat unter Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat. Mit dem so gewonnenen Thiosulfattiter wird die Chromatlösung eingestellt, die zu diesem Zweck angesäuert und mit Jodkalium versetzt wird. 0,0049033 *g* Dichromat entsprechen 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Diese Dichromatmenge ist 0,0064732 *g* Kaliumchromat äquivalent. Eine 0,1 n-Kaliumchromatlösung muß also 0,0097105 *g* Chromat im *ccm* enthalten. Der Titer der Chromatlösung ist also $\frac{a \,.\, k \,.\, 0{,}0064732}{0{,}0097105} = a \,.\, k \,.\, 0{,}6667$ (bezogen auf $Ba^{\cdot\cdot}$).

Es bedeuten: a die für 1 *ccm* Kaliumchromat verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung und k den Titer der Thiosulfatlösung.

Der Titer der Bariumchloridlösung wird entweder gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt, oder es wird titrimetrisch das Chlor nach Volhard ermittelt.

Die neue Methode ist anwendbar in Gegenwart von Kalium-, Natrium-, Calcium-, Magnesiumchlorid und kleiner Mengen von Natriumnitrat. Dagegen ist sie nicht anwendbar in Gegenwart

1. von Salzen sauren Charakters (Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Eisenchlorid), da die Reaktion sauer bleibt und daher kein Umschlag eintritt,
2. basischer Salze schwacher Säuren, wie Essigsäure, da die Reaktion basisch ist und der Umschlag nicht mehr stattfindet,
3. von Anionen und Kationen, die mit Chromat und Bariumchlorid Niederschläge bilden,
4. von gefärbten Lösungen.

Vor der Titration muß die Lösung erwärmt werden. Die Neutralisation der zu titrierenden Lösung wird folgendermaßen ausgeführt. Eine saure Lösung wird in Gegenwart von Rosolsäure mittels Kali- oder Natronlauge neutralisiert (roter Farbton); dann erhitzt man die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen 0,1 n-Salzsäure und trägt so lange Calciumcarbonat ein, bis die Lösung orange gefärbt ist.

Eine alkalische Lösung wird in der Wärme mit Salzsäure neutralisiert; ein Überschuß an Salzsäure wird sofort mit Kali- oder Natronlauge neutralisiert, und dann wird wie oben weiter verfahren.

Die Methode wurde in folgenden Fällen angewendet:

1. Bestimmung von Schwefelsäure in Salzsäure: 5—10 *ccm* der zu untersuchenden Salzsäure werden nach Zusatz eines Überschusses von Bariumchloridlösung und 5—10 Tropfen der 0,5%igen Rosolsäurelösung mit konzentrierter Kalilauge bis zur Rotfärbung versetzt. Dann fügt man n-Salzsäure zu, bis die Farbe in Gelb umschlägt, erhitzt fast bis zum Kochen, trägt portionsweise Calciumcarbonat ein (Umschlag in Orange) und titriert mit gestellter Kaliumchromatlösung auf Rosa.

2. Bestimmung von Sulfat in Lösungen von natürlichem und künstlichem Natriumchlorid: Diese wird in gleicher Weise ausgeführt, jedoch ist die Zugabe der Kalilauge nicht notwendig. Enthält die Lösung kein Eisen und ist sie vollkommen neutral, so kann man nach dem Erhitzen direkt mit Bariumchlorid titrieren. Bei leicht saurer Reaktion oder in Gegenwart von Eisenchlorid erhitzt man zum Kochen und fügt eine geringe Menge Calciumcarbonat hinzu.

3. Schwefelbestimmung in Kiesen: 0,5 *g* des Kieses werden mit 25 *g* eines Gemisches von sechs Teilen Soda und einem Teil Kaliumchlorat geschmolzen; die Schmelze wird mit warmem Wasser ausgelaugt. Lösung samt Rückstand bringt man entweder in ein 250 *ccm*-Meßkölbchen, füllt zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und nimmt 25 *ccm* zur Bestimmung, oder aber man filtriert vom Rückstand ab in ein 250 *ccm*-Kölbchen, wäscht aus und nimmt ebenfalls 25 *ccm*. Nach Zugabe von 4—5 Tropfen Rosolsäurelösung und Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion erhitzt man zum Sieden und fällt mit 40—50 *ccm* 0,1 n-Bariumchloridlösung. Ohne das Bariumsulfat abzufiltrieren neutralisiert man mit Calciumcarbonat (rosa) und titriert mit gestellter Kaliumchromatlösung bis zum Umschlag von Gelb in Rosa. Differenz gegenüber der Methode von Lunge 0,13%. Zum Schluß befaßt sich der Verfasser mit den Vorzügen der Methode.

Calcium. A. Ievinš[1]) findet, daß bei der quantitativen Bestimmung des Calciums als Oxyd durch Glühen auf dem Bunsenbrenner oder dem Gebläse das Calciumoxyd durch Berührung mit den Flammengasen bis zu 1% SO_3 enthalten kann. Man soll deshalb im elektrischen Ofen glühen oder eine Asbestscheibe als Schutz anwenden.

A. M. Wassiljew und L. A. Wassiljewa[2]) benutzen bei der gravimetrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium zum Auswaschen des Calciumoxalats eine gesättigte Lösung des Salzes, wodurch ebenso genaue Werte gefunden werden wie beim Auswaschen mit Ammoniumoxalat enthaltendem Wasser. Waschen mit reinem Wasser gibt Verluste bis zu 1%. Beide Feststellungen sind bekannte Tatsachen; so weist u. a. H. Bassett[3]) schon darauf hin. Bei der Magnesiumbestimmung als Magnesiumammoniumphosphat hat sich zum Auswaschen

[1]) Latvijas Univ. Raksti Chem. Ser. **2**, 465 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3802 (1935). [2]) Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan (russ.) Nr. 3, 67 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2781 (1936).
[3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1270; vergl. diese Ztschrft. **104**, 361 (1936).

des Niederschlages eine gesättigte Lösung des gleichen Salzes ebensogut bewährt. Dagegen hat das Auswaschen des gemeinsam gefällten Calcium- und Magnesiumniederschlages bei der Calcium-Magnesiumbestimmung mit einer gesättigten Lösung von Calciumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat zu höheren Werten geführt.

J. Haslam[1]) berichtet ausführlich über die Oxalate des Calciums, Strontiums, Bariums und Magnesiums.

Calcium. Das in gewöhnlicher Weise aus kochender Lösung gefällte Calciumoxalat hat nach S. Goy[2]) die Zusammensetzung $CaC_2O_4 . H_2O$. Durch Trocknen bei 100—105° im Gooch tiegel tritt kein Krystallwasserverlust ein. Aus kalter Lösung erhält man ein Gemisch von $CaC_2O_4 . H_2O$ und $CaC_2O_4 . 3\,H_2O$. J. Dick[3]) empfiehlt Trocknen des Oxalates mit Alkohol und Äther und Wägen des Niederschlages nach Entfernung des Äthers im Vakuum. L. Moser und L. v. Zombory[4]) erhielten bei einer Nachprüfung der Methode von Dick um 1,6—3% zu hohe Werte. Haslam bestätigt jetzt, daß bei der gravimetrischen Bestimmung des Calciums als $CaC_2O_4 . H_2O$ (Methode Dick) die Werte immer etwas zu hoch ausfallen. Die Versuche wurden mit reinem isländischen Spat vorgenommen. Bei der Titration des im Gooch tiegel gewogenen Oxalates mit 0,1 n-Permanganatlösung stellte der Verfasser einen Aldehydgeruch fest, der darauf hinweist, daß in dem gewogenen Oxalat stets Spuren von Alkohol vorhanden sind, wodurch sich die hohen Werte sowohl bei der gravimetrischen als auch bei der titrimetrischen Bestimmung erklären. Er empfiehlt deshalb als sicherste Methode, den durch einen Glas-Gooch tiegel (1 G 3) abfiltrierten Niederschlag zur Entfernung des Alkohols bei 100° zu trocknen und zu titrieren, da die gravimetrische Bestimmung auch nach dem Trocknen des Niederschlages bei 100° zu hohe Werte ergibt.

Strontium. Strontium wird als Oxalat $SrC_2O_4 . H_2O$ nicht quantitativ gefällt. Durch Trocknen bei 100° verliert der Niederschlag an Gewicht. Die Titration gibt infolge Bildung unlöslichen Strontiumsulfats keine genauen Werte.

Barium. Das Bariumoxalat, das ebenso wie das Strontiumoxalat nur sehr unvollständig ausgefällt wird und bei 100° ebenfalls einen Gewichtsverlust erleidet, hat gewöhnlich die Zusammensetzung $BaC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$. Die Titration ist in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat wegen des sich bildenden Bariumsulfats, das die Oxalatkrystalle einhüllt, nicht anwendbar; dagegen kann die Titration in perchlorsaurer Lösung ausgeführt werden.

Magnesium. Magnesium fällt als $MgC_2O_4 . 2\,H_2O$ aus. In Gegenwart von Magnesium muß, wie bekannt, eine Umfällung des Calciums vorgenommen werden.

Die Calciumbestimmung ergibt in Gegenwart von Barium, Strontium, Magnesium fehlerhafte Werte, doch ist beim Vorhandensein von Magnesium die Abweichung am geringsten.

---

[1]) Analyst **60**, 668 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **37**, 1337 (1913); vergl. diese Ztschrft. **54**, 169 (1915). — [3]) Diese Ztschrft. **77**, 358 (1929). — — [4]) Diese Ztschrft. **81**, 95 (1930).

P. Christol und J. Fourcade[1]) haben eine Schnellmethode für die Analyse von Mischungen von Kalkalaun[2]) und Calciumcarbonat nach folgendem Arbeitsgang ausgearbeitet. Der Wassergehalt wird durch Trocknen bei 180° ermittelt. Zur Bestimmung der Kohlensäure werden 4 *g* der fein gepulverten Substanz mit einem Überschuß gesättigter Oxalsäurelösung (50 *ccm*) destilliert. Der hierzu benutzte Apparat wurde in einer früheren Arbeit[3]) ausführlich beschrieben. Die entwickelte Kohlensäure wird in drei Waschflaschen, die mit je 60 *ccm* Lauge von bekanntem Gehalt gefüllt sind, absorbiert. Der Überschuß wird nach dem Verdünnen mit ausgekochtem Wasser und unter Zugabe von 20 Tropfen Poirriers Blau[4]) mit 2,5 n-Salzsäure auf Blaugrün zurücktitriert. Gleichzeitig titriert man 60 *ccm* der Lauge unter den gleichen Bedingungen mit der 2,5 n-Säure bei Gegenwart des Indikators bis zum Umschlag nach Weiß. Zur gravimetrischen Bestimmung der Kohlensäure werden die Waschflaschen mit einer ammoniakalischen Bariumchloridlösung beschickt. Aus dem Kohlensäuregehalt berechnet sich der Prozentgehalt an Calciumcarbonat. Das als Oxalat gefällte Calcium wird abfiltriert und schwefelsäurefrei ausgewaschen; in dem Filtrat werden Schwefelsäure und Aluminium wie üblich bestimmt. Das im Aluminiumniederschlag vorhandene Eisen kann durch Schmelzen mit Bisulfat und Titration mit Permanganat ermittelt werden. Das Calciumoxalat wird in Salzsäure gelöst, die Lösung von dem verbleibenden Rückstand (unlösliche Verunreinigungen s. u.) abfiltriert und die Oxalsäure mit Permanganat titriert. Aus dem gesamten CaO-Gehalt ergibt sich unter Berücksichtigung des Calciumcarbonats der Gehalt an freiem Kalk. Die unlöslichen Bestandteile werden durch ein gewogenes Doppelfilter abfiltriert und nach dem Trocknen bei 110° gewogen. Um die Genauigkeit der Methode zu zeigen, werden zum Schluß die Analysenergebnisse von künstlichen Gemischen mitgeteilt.

Magnesium. J. Červinka[5]) berichtet über seine Arbeiten mit dem „Hahn"-Reagens (1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon). Da dieses nicht nur mit Magnesium, sondern auch mit den anderen Erdalkalien ganz ähnlich aussehende Niederschläge gibt, ist der Nachweis von Magnesium damit nicht möglich. Auch in Gegenwart von FeIII ist das Reagens nicht anwendbar; durch Zink wird seine Empfindlichkeit stark herabgedrückt.

A. Okáč[6]) bestätigt bei Versuchen mit dem Reagens von Fr. L. Hahn[7]) die Feststellung von J. Červinka, daß das Reagens für Magnesium nicht spezifisch ist.

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **16**, 241 (1934). [2]) Der im Weinbau verwendete Kalkalaun ist ein Gemisch von Kalialaun und CaO mit wechselnden Mengen $CaCO_3$. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **16**, 202 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 461 (1934). [4]) Hergestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylrosanilin pH = 10,0 - 13,0; sauer: blau, alkalisch: violettrosa. — [5]) Chem. Listy Vědu Pr. mysl **29**, 35 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2250 (1935). — [6]) Chem. Listy Vědu Průmysl **29**, 148 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1271 (1936). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 106 (1925).

J. P. Mehlig[1]) befaßt sich mit der Bestimmung des Magnesiums als $MgNH_4PO_4.6\,H_2O$. Man kann das Magnesium leicht und genau gewichtsanalytisch als Hexahydrat bestimmen, wenn man den Niederschlag zunächst mit 1,5 m-Ammoniak und dann mehrmals im Goochtiegel mit Alkohol und Äther auswäscht. Getrocknet wird im Exsiccator über Calciumchlorid. Beleganalysen finden sich im Original. Phosphat kann ebenfalls in dieser Weise bestimmt werden.

N. A. Tananaeff und J. D. Frolow[2]) behandeln in ihrer Arbeit die Magnesiumbestimmung in Form von Oxyd in Gegenwart von Ammonsalzen. Wird eine starke Magnesiumsalzlösung mit starker Natronlauge gefällt und anschließend mit heißem Wasser verdünnt, dann gelingt es, das Magnesium als Oxyd zu bestimmen. Bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen müssen diese zunächst entfernt werden. Zu diesem Zweck benutzt man Formalin (Bildung von Hexamethylentetramin). Dann wird das Magnesium mit starker Lauge gefällt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach der Pyrosulfatmethode ermittelten überein. W. Fischbach.

Chrom. D. Brard[3]) untersucht die Oxydation von CrIII zu CrIV in Mengen von 0,001—0,3 *mg*.

1. Oxydation mittels Perchlorsäure in Gegenwart von Schwefelsäure. Das Verfahren wurde zuerst von H. H. Willard und W. E. Cake[4]) zur Oxydation von Chromoxyd und seiner Salze vorgeschlagen, später von J. J. Lichtin[5]) zur Analyse von Chromalaun, von L. H. James[6]) bei Chrom-Eisen-Legierungen und von H. H. Willard und R. C. Gibson[7]) zur Oxydation von Chromstählen benutzt.

Die Oxydation gibt jedoch nur unter gewissen Bedingungen gute Resultate. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die Oxydation von 0,3 *mg* Chrom in Gegenwart gleicher Volumina Schwefelsäure und Perchlorsäure (D 1,60) durch 2—4 min langes Erhitzen auf 195° quantitativ[8]) verläuft. Für ganz geringe Chrommengen (einige γ) ist das Verhältnis $HClO_4:H_2SO_4 = 4:1$. Die Perchlorsäure des Handels (D 1,60) ist unrein und selbst die Säure „rein für Analysen" enthält 0,2—4 *mg l* Chrom. Zur Reinigung wurde die Säure mit Schwefelsäure unter vermindertem Druck destilliert.

2. Oxydation mit Persulfat unter Verwendung von Silbernitrat als Katalysator in schwefelsaurer Lösung. Das Verfahren wurde schon von

[1]) Journ. chem. Education **12**, 288 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 389 (1936). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 609 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2782 (1936). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 257 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. **11**, 480 (1919); vergl. diese Ztschrft. **92**, 283 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 126 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 448 (1931). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 258 (1931); Chemist-Analyst **19**, Nr. 5, 14 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 292, 283 (1933). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 88 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 283 (1933). — [8]) Nach G. Fr. Smith und G. P. Smith (s. u.) findet eine Oxydation des Chroms, wenigstens größerer Mengen, mit 1 Teil Perchlorsäure (70—72%ig) und 2 Teilen Schwefelsäure (80%ig) erst bei 203—205° statt.

verschiedenen Seiten zur Oxydation des Chroms in Chromstählen benutzt. Die Konzentration der Schwefelsäure darf 10% nicht übersteigen; Salzsäure und Chlorid dürfen nicht vorhanden sein. 2 *mg* Kaliumdichromat in 2 *ccm* Wasser (= 0,707 *mg* Chrom) werden mit 10 *ccm* reiner Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Verdünnen mit 80 *ccm* Wasser und nach Zusatz von 2 Tropfen 1%iger Silbernitratlösung wird aufgekocht und mit einem Überschuß von Persulfatlösung (einige Zehntel *g* in 20 *ccm* Wasser) versetzt. Durch Kochen (10 min) wird der Überschuß an Persulfat zerstört. Bei Anwesenheit von Mangansalzen, die zu Permanganat oxydiert werden, setzt man zur Reduktion des letzteren einige Tropfen Salzsäure hinzu. Die Oxydation von CrIII zu CrIV läßt sich mittels Persulfats und Silbernitrats quantitativ bewerkstelligen, selbst für Mengen, die 1 γ nicht übersteigen. Zur Bestimmung von 0,3—0,4 *mg* Chrom wird die volumetrische Methode (Zugabe eines Überschusses von FeII) angewendet und für Mengen von weniger als 0,3 *mg* die colorimetrische Methode mittels Diphenylcarbazids.

H. H. Willard und Philena Young[1]) bestimmen CrIII in Chromsäure und Verchromungsbädern durch Oxydation mittels überschüssiger Cerisulfatlösung von bekanntem Gehalt und ermitteln den Überschuß bei 50—55° in Gegenwart des vorhandenen Chromsäureanhydrids mit gestellter Natriumnitritlösung. Die Auslaufspitze der mit der Nitritlösung gefüllten Bürette liegt unmittelbar über der Oberfläche der zu titrierenden Flüssigkeit. Gegen Ende der Titration, deren Endpunkt potentiometrisch festgestellt wird, ist langsam zu titrieren. Eine Silberchlorid-Platin-Elektrode dient als Indikatorelektrode. Die Bestimmung wird durch geringe Mengen Eisen und Mangan nicht beeinflußt. Die Einstellung der Cerisulfatlösung und nähere Einzelheiten über den Analysengang sind im Original ausführlich beschrieben.

Caeser[2]) liefert zur Analyse des Chromerzes folgenden Beitrag. Die mit Bisulfat erhaltene Schmelze des Chromerzes wird in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst. Zunächst bestimmt man die Summe der Oxyde. Cr_2O_3 wird nach dem Aufschluß mit Peroxyd gesondert ermittelt; Aluminiumoxyd wird schließlich aus der Differenz berechnet. Die direkte Bestimmung des in dem Chromerz enthaltenen zweiwertigen Eisens gelang nicht.

G. Tomarchio[3]) bringt in seiner Arbeit über die Chrombestimmung im Chromit nichts wesentlich Neues. Er schließt mit Natriumsuperoxyd auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fügt Schwefelsäure (50%) hinzu, bringt auf Volumen und bestimmt nach dem Abfiltrieren in einem aliquoten Teil das Chrom mit Mohrschem Salz und Permanganat.

F. J. Tromp[4]) bemerkt zur Chrombestimmung im Chromit, daß man durch Zusatz von feinst verteiltem Braunstein zur alkalischen

[1]) Trans. electrochem. Soc. **67**, (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1591 (1935). [2]) Ber. Deutsch. Keram. Ges. **16**, 515 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 120 (1936). [3]) Metallurgia ital. **27**, 21 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3451 (1935). [4]) Journ. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa **36**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1061 (1936).

Chromatlösung deren Aufkochen zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds umgehen kann. Man setzt zu diesem Zweck 0,5 *ccm* Mangansulfatlösung (45 *g* $MnSO_4.6\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser) der kalten wäßrigen Lösung des Superoxydaufschlusses hinzu, kocht kurz auf, entfernt den Tiegel und filtriert nach dem Auffüllen auf Volumen durch einen mit Asbest beschickten Goochtiegel. In einem aliquoten Teil wird das Chrom jodometrisch bestimmt.

K. N. Todorović und V. M. Mitrović[1]) führen die quantitative Trennung von Chrom, Aluminium und Eisen und die vollständige Analyse des Chromits folgendermaßen aus. Die Substanz (0,3—0,5 *g*) schmelzt man im Platintiegel 2—3 Stdn. mit einem Gemisch von Borax und Kalium-Natrium-Carbonat. Die Schmelze behandelt man mit Wasser: im Filtrat bestimmt man dann das Chrom und in dem in Salzsäure gelösten Rückstand Eisen und Aluminium.

R. Flatt und X. Vogt[2]) geben zur Bestimmung von Chrom in Titanoxyd ein Verfahren an, das noch Spuren von Chrom in Gegenwart großer Titanmengen zu bestimmen erlaubt. Die Farbe des rein weißen Titanweißes nimmt nämlich schon in Anwesenheit von 1 γ Chrom in 1 *g* Titanoxyd eine dem Auge sichtbare gelbliche Färbung an.

Gang des Verfahrens: 10 *g* der Farbe werden allmählich in 50 *g* konz. Flußsäure (40%) eingetragen. Der Aufschluß ist in etwa $^1/_2$ bis 1 Stde. beendet. Ein etwaiger Rückstand wird abfiltriert. Er enthält im allgemeinen kein Chrom. Ein etwaiger Gehalt kann durch oxydierendes Schmelzen und nachfolgendes Colorimetrieren mit Diphenylcarbazid bestimmt werden (s. u.). Die von dem Rückstand abfiltrierte Lösung versetzt man mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumfluorid in geringem Überschuß, um die Löslichkeit des Kaliumtitanfluorids herabzusetzen. Für 10 *g* Titanoxyd genügen 15,3 *g* Fluorkalium, die in 50 *ccm* Wasser gelöst werden. Die Lösung wird nach und nach zugegeben; zuletzt erhitzt man $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbad und läßt dann abkühlen. Bei dieser Arbeitsweise fällt das Kaliumtitanfluorid in Form krystallinischer Blättchen aus, die sich schnell absetzen. Man filtriert das Salz ab und wäscht mit ungefähr 20 *ccm* Wasser aus. Diese Krystalle sind chromfrei. Durch Einengen des Filtrats auf 8 *ccm* läßt sich noch eine weitere Menge des Salzes gewinnen, die nach dem Abgießen der Lösung durch einen Siebtiegel aus Platin und nach dem Dekantieren mit 2 *ccm* Wasser durch Zugabe von 20 *ccm* 2%iger Flußsäure wieder in Lösung gebracht wird. Zur Lösung gibt man 2 Tropfen Kaliumfluoridlösung, dampft auf 8 *ccm* ein und läßt erkalten. Zum Abfiltrieren benutzt man den gleichen Tiegel. Die abgeschiedenen Krystalle können trotz des Umkrystallisierens Spuren Chrom enthalten (Prüfung auf Chrom: Mit konz. Schwefelsäure abrauchen, Rückstand glühen, oxydierend schmelzen und das Chrom colorimetrisch bestimmen). Das Filtrat wird auf 15 *ccm* eingedampft und heiß mit 7 *ccm* Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. (Herstellung:

[1]) Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie **5**, 219 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2981 (1936). — [2]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 1985 (1935).

Ein Teil reine Kieselsäure — aus Wasserglas und Salzsäure — wird etwas angefeuchtet und mit sieben Teilen konz. Flußsäure versetzt.) Durch die Säure wird der Überschuß des Fluorkaliums als Kaliumsilicofluorid (chromfrei) entfernt. Man filtriert ab und dampft das Filtrat auf dem Sandbad zur Trockne. Der Rückstand wird mit 2 *g* Ammoniumbifluorid ($NH_4F.HF$) geschmolzen, wobei das Titan als Titanfluorid entweicht. Dann dampft man mit etwas Schwefelsäure zur Trockne, glüht den Rückstand (etwa 0.15 *g*) und schmelzt mit 2 *g* eines Gemisches von zwei Teilen Pottasche und einem Teil Kaliumchlorat. Die Schmelze wird in so viel Schwefelsäure (1:20) gelöst, daß die Lösung eben sauer gegen Lackmus reagiert. Man filtriert in einen Colorimetercylinder und fügt 5—10 Tropfen einer alkoholischen, 1%igen Lösung von Diphenylcarbazid hinzu. Bei Anwesenheit von Chrom entsteht eine rotviolette Färbung, die ihr Maximum nach 3—4 min erreicht. Als Vergleichslösung benutzt man eine Chromatlösung, die in 1 *ccm* 0.01 *mg* Chrom enthält. Bei einem Chromgehalt von über 5—6 γ in der Probe muß man den bei dem Lösen in Schwefelsäure erhaltenen Rückstand (geringe Titanmenge) auf Chrom prüfen. Die Methode, deren Genauigkeit etwa 15% beträgt, ist noch anwendbar bei einem Chromgehalt von 0.1 γ in 1 *g* Titanoxyd. Ein Blindversuch mit den Reagenzien ist erforderlich.

H. E. Rose[1]) beschreibt als Schnellmethode zur Chrombestimmung im Stahl das bekannte Persulfatverfahren mit Silbernitrat als Katalysator.

G. Fr. Smith und G. P. Smith[2]) benutzen zur Chrombestimmung in nichtrostenden Stählen Perchlorsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Als bestes Lösungsmittel für Chromstahl, Chromnickelstähle, nichtrostende Stähle, Schnelldrehwolframstähle und metallisches Wolfram hat sich ein Gemisch von einem Teil Perchlorsäure (70—72%) und zwei Teilen Phosphorsäure (85%) (Phosfodant) bei 175—190° erwiesen. Hierbei tritt noch keine Oxydation des Chroms ein. Erst bei weiterem Zusatz eines Gemisches von einem Teil Perchlorsäure (70—72%) und zwei Teilen Schwefelsäure (80%) (Oxydant) und Steigerung der Temperatur auf 203—205° wird das Chrom in ungefähr 8 min oxydiert. Durch die Schwefelsäure tritt bei dieser Temperatur keine Bildung unlöslicher Sulfate ein. Wolfram geht als Phosphorwolframsäure und Silicowolframsäure in Lösung. 0.5 *g* des Stahls werden mit 10 *ccm* Phosfodant in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben 3—5 min auf 175—185° erhitzt. Dann setzt man 15 *ccm* Oxydant zu und erhitzt auf 203—205°. In die heiße Lösung gibt man 10—20 *mg* Permanganatkrystalle, kühlt dann schnell in Eiswasser (6—8 Sek.) ab, verdünnt mit Wasser auf 60—70 *ccm*, setzt 0.5 *ccm* konz. Salzsäure zu, vertreibt durch Kochen (5 min) das Chlor und verdünnt mit Eiswasser auf 250 *ccm*. Zur Titration wird die Lösung mit 2 Tropfen einer 0.025 m-o-Phenanthrolin-FeII-Lösung als Indikator[3]) (Oxydations-Reduktionsindikator) und einem

[1]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 3, 11 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 389 (1936). [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 185 T (1935). [3]) G. Fr. Smith, o-Phenantroline, S. 27—31 (1934). G. F. Smith und A. Getz, Chem. Rev. **16**, 113 (1935). K. Gleu, diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

gemessenen Überschuß von 2—3 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung versetzt. In der durch den reduzierten Indikator rosa gefärbten Lösung, deren Färbung durch die Chrom- und Nickelfarbe vermindert wird, wird der Überschuß an FeII mit gestellter Cerisulfatlösung auf Grün zurücktitriert.

Bestimmungen des Chroms in Dichromat nach der angegebenen Methode und durch direkte Titration des gleichen Säuregemisches ergaben dieselben Werte. Analysen von vier verschiedenen Stählen lassen die sehr gute Übereinstimmung mit den angegebenen Werten des Bureau of Standards und der Methode von H. H. Willard und R. C. Gibson[1]) erkennen.

T. Cichocki[2]) löst bei der Schnellbestimmung von Chrom und Nickel neben Mangan in Eisenlegierungen mit einem Kohlenstoffgehalt über 1% die Legierung in Perchlorsäure. Je nach dem Chromgehalt wird 0,1—0,5 *g* der Probe mit 20—30 *ccm* Perchlorsäure (16° Bé) bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen erhitzt. Von da ab erhitzt man noch weitere 20 min. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 30—40 *ccm* warmem Wasser, kühlt wieder ab und titriert nach Zusatz von schwefelsaurer Diphenylaminlösung (1 *g* in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure) mit einer Lösung von Mohrschem Salz (15 *g*/*l*) auf Grünfärbung. Zur Bestimmung von Nickel wird die Probe in gleicher Weise gelöst und das Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt. Den Mangangehalt ermittelt man nach A. Travers[3]). Silicium wird durch den Aufschluß als Hydrat abgeschieden und läßt sich somit bestimmen.

Fr. W. Scott[4]) verwendet zur Analyse von Chrom-Nickellegierungen Perchlorsäure und stützt sich hierbei auf die Arbeit von H. H. Willard und R. C. Gibson[5]). Die mit etwas Wasser angefeuchtete Legierung (1 *g*) wird mit 20 *ccm* 70%iger Perchlorsäure versetzt und dann über das Auftreten von Perchlorsäuredämpfen hinaus noch etwa $^1/_4$ Stde. weiter erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser kocht man zur Entfernung vorhandenen Chlors kurz auf und titriert in einem Volumen von 300 *ccm* das Chrom mit Ferrosulfat und Permanganat. Nach der Titration wird die abfiltrierte Kieselsäure bestimmt; im Filtrat ermittelt man ferner den Nickelgehalt mit Dimethylglyoximlösung. In einer besonderen Einwage wird die Manganbestimmung (der Aufschluß geschieht in gleicher Weise) nach dem Persulfat-arsenige Säure-Verfahren ausgeführt.

Die quantitative Bestimmung von Chrom und Wolfram in Chrom-Wolfram-Stählen führen L. Stahl und Fr. Bischof[6]) folgendermaßen aus. Etwa 1 *g* Späne — die Einwage richtet sich nach dem Gehalt des zu untersuchenden Materials — erwärmt man mit 100 *ccm* Wasser in einem 1000 *ccm*-Erlenmeyerkolben, gibt dann vorsichtig

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 88 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 283 (1933). — [2]) Przemysl Chem. **19**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2557 (1935). — [3]) Compt. rend. **182**, 1088 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 130 (1927). — [4]) Chemist-Analyst **25**, Nr. 3, 4 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1466 (1936). — [5]) a. a. O. — [6]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 499 (1936).

10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Der mit 250 *ccm* heißem Wasser versetzte Aufschluß wird zum Sieden erhitzt und zur Oxydation so lange mit jedesmal 10 *ccm* Permanganatlösung (40 *g*/*l*) versetzt, bis die Rosafärbung durch 5 min langes Kochen nicht mehr verschwindet. Das überschüssige Permanganat wird durch Zugabe von etwas Mangansulfat zerstört. Dann filtriert man die Lösung durch einen Goochtiegel aus Glas in einen Bunsenschen Filtrierkolben (Saugflasche 1 *l*) und wäscht den Niederschlag eisenfrei. Unter Zusatz von 1—2 *ccm* Phosphorsäure wird das Chrom in der Saugflasche titriert. Zur Bestimmung des Wolframs hängt man den Tiegel umgekehrt an den in den Kolben tauchenden Kühlballon (Bajonettverschluß) [Abb. 52[1])]. Durch Erhitzen der in dem Kolben befindlichen Salzsäure (50 *ccm*, D 1,124) wird der Niederschlag abgelöst, der Tiegel gleichzeitig ausgewaschen und der Braunstein gelöst. Die erhaltene Lösung engt man auf 10 *ccm* ein, verdünnt mit 100 *ccm* heißem Wasser und filtriert die Wolframsäure ab. Diese wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, zweckmäßig zur Entfernung von Kieselsäure fluoriert und als Wolframsäure gewogen.

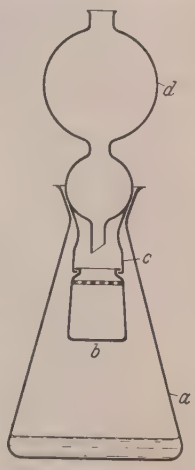


Abb. 52.
a = Normalschliffkolben
b = Glasfrittiegel aus Jenaer Glas mit
c = Bajonettverschluß
d = Rückflußkühler

Man kann ebensogut das Gemisch von Braunstein und Wolframsäure abfiltrieren, den Niederschlag in den Kolben zurückspritzen und mit konz. Salzsäure in Lösung bringen. Das Filter wird mit heißer verdünnter Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd übergossen, um Reste von Braunstein zu lösen. Zur Filtration der reinen Wolframsäure kann dann das gleiche Filter benutzt werden.

Die Analyse, die etwa 3 Stdn. erfordert, ist abhängig außer von der Spangröße von dem Kohlenstoff-, Chrom- und Wolframgehalt. Beleganalysen zeigen im Vergleich mit dem Benzidinverfahren gute Übereinstimmung. W. Fischbach.

Phosphor. Phosphorsäure. R. Gros[2]) veröffentlicht in Abänderung des Verfahrens von E. Mitscherlich einen sehr empfindlichen Nachweis für Phosphor. Der Verfasser vermeidet einmal die Schwierigkeiten bei dem Verfahren von Mitscherlich, nämlich den durch Schaumbildung gefährdeten Siedevorgang im Licht und die Phosphorescenz in der Vorlage im Dunkeln zu beobachten, und zum anderen die Unbequemlichkeiten der bisherigen Abänderungen durch Anwendung seiner mit Kühler verbundenen Vakuumpipette[3]). Nähere Einzelheiten der Handhabung sind im Original nachzulesen. Die Empfindlichkeit beträgt 2 γ.

[1]) Der Apparat wird von A. Weber, Ilmenau (Thüringen) hergestellt. — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22**, 127, 211 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 598 (1936). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 156 (1934); vergl. diese Ztschrft **108**, 282 (1937).

H. Terlet und A. Briau[1]) befassen sich mit dem Studium einiger Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat und ihre Anwendung in der Düngeranalyse. Bei der Methode von F. Scheffer[2]), die sich von der Methode von N. v. Lorenz[3]) herleitet, wird in der heißen Lösung die Phosphorsäure mittels eines großen Überschusses an Ammoniummolybdatlösung in einem Guß gefällt. Den mit Natriumsulfatlösung ausgewaschenen Niederschlag löst man in einem Überschuß von 0,5 n-Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd und titriert den Überschuß bei Gegenwart von Phenolphthalein.

$$4\,[PO(MoO_3)_{12}(O.NH_4)_3 . 2\,HNO_3] + 112\,NaOH + 18\,H.CHO =$$
$$48\,Na_2MoO_4 + 8\,NaNO_3 + 4\,Na_2HPO_4 + 3\,(CH_2)_6 . N_4 + 82\,H_2O.$$

1 Mol. P_2O_5 entspricht somit 56 Mol. NaOH. Die in Gegenwart von Kieselsäure und Citrat anwendbare Methode hat den Vorteil, daß nur eine einzige Fällung nötig ist. Die Verfasser bestätigen, daß zur quantitativen Fällung in citrathaltiger Lösung (s. a. N. v. Lorenz) ein beträchtlicher Überschuß des Fällungsmittels angewendet werden muß und daß bei Zugabe in einem Guß die Gefahr des Mitfallens von Molybdänsäure besteht. (Hierdurch findet man sowohl bei gravimetrischen als auch bei titrimetrischen Bestimmungen zu hohe Werte.) Sie finden ebenfalls, daß der Umschlag in Gegenwart von Formaldehyd sehr scharf ist. Dagegen konnten sie in der von Scheffer angegebenen Formel für die Umsetzung von Ammoniumphosphormolybdat keine Salpetersäure nachweisen, da in Wirklichkeit eine entsprechende Menge mitgefallener Molybdänsäure vorliegt, die durch die Lauge titriert wird. In Abwesenheit von Citronensäure kann durch tropfenweise Zugabe der Molybdatlösung in geringem Überschuß das Mitfallen verhindert werden. Bei Gegenwart der Säure muß man die Menge des Reagenses erhöhen, um der Löslichkeit des Phosphormolybdats vorzubeugen. Beim Auswaschen des Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages mit einer neutralen Kaliumnitratlösung nach A. A. Blair[4]) werden bis zu 50% des Ammoniums durch Kalium ersetzt. Auf die Titration des Phosphormolybdats übt das Auswaschen keinen Einfluß aus; bei der gravimetrischen Bestimmung durch Glühen werden dagegen zu hohe Werte erhalten. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man beim Auswaschen mit Natriumsulfatlösung (nach Scheffer); allerdings tritt sie weniger auffallend und langsamer ein. Bei der Titration in Gegenwart von Formaldehyd darf keine der beiden Lösungen zum Auswaschen benutzt werden; man erhält sonst zu geringe Werte. Dagegen wird die Schwierigkeit behoben, wenn man zunächst mit einer salpetersauren Lösung von Ammonnitrat und dann mit reinem Wasser auswäscht[5]).

Zum Schluß werden genaue Arbeitsvorschriften angegeben zur Bestimmung der Phosphorsäure als Molybdat für die verschiedensten

[1]) Ann. falsific. **28**, 546 (1935); vergl. hierzu diese Ztschrft. **107**, 161 (1937). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 233 (1935). — [3]) Landw. Vers. St. **55**, 183 (1901); vergl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907). — [4]) Analyse of iron and steel, S. 104 (1912). — [5]) N. v. Lorenz, vergl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907).

phosphorhaltigen Substanzen (natürliche Calciumphosphate, organische Dünger, Superphosphate, Mischdünger, Thomasschlacken, Alkaliphosphate) und zur Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart und Abwesenheit von Citronensäure. W. Fischbach.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän- und Phosphorsäure nebeneinander. S. Jshimaru[1]) arbeitet mit einer acetathaltigen, essigsauren Lösung und benutzt Oxin (1,8-o-Oxychinolin) als Fällungsmittel. Die Methode eignet sich besonders zur Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen (s. u.).

Der Verfasser führt die quantitative Trennung des Molybdäns vom Phosphat-Ion derart durch, daß er die ammoniakalische Lösung beider nach Zusatz von viel Ammonacetat und einer 5%igen Oxinlösung in Aceton mit Eisessig ansäuert und zum Sieden erhitzt. Hierdurch fällt das Molybdän nach Gr. Balanescu[2]) als Oxinat $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ aus, das, nach Filtration durch ein Glasfilter, bei 140° C getrocknet werden kann.

Im phosphathaltigen Filtrat oxydiert der Verfasser das überschüssige Oxin in salpetersaurer Lösung durch Kochen mit Permanganat zu Chinolinsäure, die den späteren Analysengang nicht mehr stört. Nach Reduktion des noch unverbrauchten Permanganats mit Wasserstoffsuperoxyd fällt man das Phosphat als $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$ in bekannter Weise oder als $MgNH_4PO_4$.

Der Verfasser wendet nun seine Methode auf die Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen an. Den Phosphor oxydiert er zu Phosphorsäure durch Auflösen der Probe in Königswasser, fällt ihn wie oben als $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$ aus, filtriert den Niederschlag ab und bestimmt das darin enthaltene Molybdän, wie oben erwähnt, als $MoO_2(C_9H_6NO)_2$. Der Umrechnungsfaktor auf Phosphor ist also:

$$f = \frac{P}{12\ MoO_2(C_9H_6NO)_2} = 0{,}006212 \sim \frac{1}{160},$$

so daß die meisten Analysenfehler auf ein Minimum reduziert und sehr genaue Ergebnisse erzielt werden. Auch bromometrisch kann man den Oxinrest erfassen.

Die Anweisung zur Phosphorbestimmung ist folgende: Nach Auflösen der Probe in Königswasser dampft man die Lösung ein, trocknet bei 110° C und raucht 3—4mal mit 6 n-Salpetersäure ab. Man nimmt den Rückstand in 200 *ccm* warmem Wasser und in genügend Salpetersäure auf, filtriert ab, neutralisiert die Lösung mit Ammoniaklösung und versetzt sie wiederum mit 100 *ccm* Salpetersäure (D 1,135). Auch oxydiert man noch mit 1,5%iger Kaliumpermanganat-Lösung, reduziert den Überschuß an MnO_4' und MnO_2 mit Natriumsulfit und verkocht die Nitrosen. Die vorhandene Phosphorsäure wird wie üblich mit Ammoniummolybdat gefällt und in der oben beschriebenen Weise als $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ bestimmt.

[1]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **24**, 481 1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 470 (1931).

Auch andere Metalle trennt derselbe Verfasser[1]) als Oxinate von der Phosphorsäure aus essigsaurer oder alkalischer Lösung. Sehr oft müssen noch gewisse Salze [NH_4Cl, $(NH_4)_2C_2O_4$, CH_3COONH_4, CH_3COONa, $Na_2C_4H_4O_6$] als Komplexbildner zugesetzt werden, um das Mitfallen des PO_4-Restes zu verhindern. Auf diese Weise trennt und bestimmt man Magnesium als $Mg(C_9H_6NO)_2$, Aluminium als $Al(C_9H_6NO)_3$, Zink als $Zn(C_9H_6NO)_2$, Eisen als $Fe(C_9H_6NO)_3$, Mangan als $Mn(C_9H_6NO)_2$, Nickel als $Ni(C_9H_6NO)_2$, Kobalt als $Co(C_9H_6NO)_2$, Kupfer als $Cu(C_9H_6NO)_2$, Cadmium als $Cd(C_9H_6NO)_2$, Wismut als $Bi(C_9H_6NO)_3$, Thorium als $Th(C_9H_6NO)_4$, Titan als $TiO(C_9H_6NO)_2$, Uran als $UO_2H(C_9H_6NO)_3$, Vanadium als $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$, Wolfram als $WO_2(C_9H_6NO)_2$.

Auch Trennungen mehrerer Metalle in Gegenwart der Phosphorsäure lassen sich mit Hilfe der Oxinatfällungen leicht durchführen:

Zirkon trennt man von Titan in 20%iger schwefelsaurer Lösung durch Fällung als $Zr(HPO_4)_2$; im Filtrat schlägt man, besonders wenn viel Phosphat zugegen ist, das Titan aus ammoniakalischer, acetat- und tartrathaltiger Lösung nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Reduktion des Überschusses mit Natriumsulfit als $TiO(C_9H_6NO)_2$ nieder.

Viel Aluminium kann man dadurch vom Phosphat-Ion und von wenig Magnesium trennen, daß man nach Zusatz von Natriumtartrat und Natronlauge das Magnesium als Oxinat fällt. Aluminium wird nach erneutem Zusatz von Oxin und von Ammoniak-Lösung niedergeschlagen. Im Filtrat hiervon findet sich das Phosphat-Ion.

Weitere Beispiele quantitativer Trennungen sowie Einzelheiten in der Ausführung ersieht man aus der Originalarbeit. O. Fuchs.

Sulfatbestimmung. A. M. Wassiljew und O. S. Tschmyr-Korssunskaja[2]) verwenden an Stelle von Bariumchlorid als Fällungsmittel Strontiumchlorid, und zwar nehmen sie eine 0,5 m-Lösung im Überschuß. Wäscht man den erhaltenen Sulfatniederschlag mit einer Lösung aus, die mit Strontiumsulfat gesättigt ist, so erhält man nach ihrer Erfahrung Werte, die mit den bei der üblichen Bariumsulfatmethode erhaltenen Zahlen gut übereinstimmen. W. Fischbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. C. Mahr.

Allgemeine Untersuchungsmethoden. Mit dem Saponinnachweis in Nahrungs- und Genußmitteln hat sich H. Schmidt-Hebbel[3]) befaßt. In Getränken nimmt der Verfasser die Isolierung des Saponins in folgender Weise vor: 100 *ccm* des alkoholfreien Getränkes werden mit Magnesiumcarbonat neutralisiert; man entfernt den entstehenden Schaum

[1]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **24**, 493 (1935). — [2]) Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan (russ.) Nr. 3, S. 73 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2782 (1936). — [3]) Pharm. Zentralhalle **76**, 333 (1935).

durch Alkohol und fügt darauf 20 *g* Ammoniumsulfat hinzu. Die erhaltene Flüssigkeit wird mindestens zweimal mit je 10 *ccm* Phenollösung (10 Teile Phenol + 1 Teil Wasser) ausgeschüttelt. Die vereinigten Phenolauszüge schüttelt man dann mit 50 *ccm* Wasser und 100 *ccm* Äther unter Zusatz von etwas Alkohol aus. Die saponinhaltige wäßrige Schicht wird eingedampft und der Rückstand bei 30° getrocknet. Den getrockneten Rückstand verwendet man für die Nachweisreaktionen. Man kann die Isolierung auch so vornehmen, daß man das Getränk mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Lösung 2,5% davon enthält. Die auf dem Wasserbad erwärmte und dann filtrierte Lösung wird mit Essigester ausgeschüttelt. Die Essigesterlösung wird mit Wasser gründlich gewaschen und dann zur Trockne verdampft. Bei Bier muß vorher das Dextrin durch Kochen mit Alkohol entfernt werden. Zum Nachweis des Saponins kann man die Rückstände mit konz. Schwefelsäure oder mit Fröhdes Reagens (100 *ccm* konz. Schwefelsäure — 1 *g* Ammoniummolybdat) behandeln. Im ersten Fall entsteht eine Rot-, im zweiten Fall eine Blauviolettfärbung. Da diese Reaktionen jedoch zweifelhaft sind, empfiehlt der Verfasser, einen Teil des Rückstandes in Wasser zu lösen und kräftig zu schütteln. Dabei zeigt sich die Gegenwart von Saponin durch Schäumen an. Einen anderen Teil löst man in physiologischer Kochsalzlösung und setzt einige Tropfen einer 10%igen Suspension von roten Blutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung hinzu. Tritt beim Durchschütteln eine gleichmäßig rote Färbung bei klarer Lösung auf, so liegt Hämolyse und damit Saponin vor. Bei Mehlen behandelt man das entfettete Mehl direkt mit physiologischer Kochsalzlösung und unterwirft die abzentrifugierte Lösung der Hämolysenprobe.

Zur Bestimmung von Zink in Lebensmitteln empfehlen N. D. Sylvester und E. B. Hughes[1]) folgende Methode: *a) Herstellung eines geeigneten Auszuges:* Die 0,1—1,0 *mg* Zink enthaltende Substanz wird verascht. Die Asche wird mit 5 *ccm* 5 n-Salzsäure aufgekocht, mit 10 *ccm* Wasser verdünnt und nochmals gekocht. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung mit zweimal 10 *ccm* Wasser in einen Scheidetrichter und fügt 10 *ccm* 5 n-Ammoniumacetatlösung hinzu. *b) Ausschütteln:* Die erhaltene Lösung wird mit 5 *ccm* Diphenylthiocarbazon (s. u.) kräftig geschüttelt. Die sich abscheidende Chloroformschicht bringt man in einen zweiten Scheidetrichter, schüttelt mit einer Mischung von 6 *ccm* 5 n-Ammoniumacetat-Lösung, 3 *ccm* 5 n-Salzsäure und 10 *ccm* Wasser. Nach dem Absetzen wird die Chloroformschicht in einem dritten Scheidetrichter mit 20 *ccm* destilliertem Wasser gewaschen und dann in einen vierten Trichter übergeführt. Nun wiederholt man das Ausschütteln der drei Trichter mit einer neuen Menge Diphenylthiocarbazonlösung, und zwar so oft, bis die Flüssigkeit im ersten Trichter restlos ausgeschüttelt ist. Im vierten Scheidetrichter werden alle Ausschüttelungen gesammelt, mit 10 *ccm* 0,5 n-Salzsäure versetzt und geschüttelt. Die saure, wäßrige Schicht bringt man in ein Becherglas, wäscht die Chloroformlösung mit 10 *ccm* destilliertem Wasser aus und wiederholt das Ausschütteln der

[1]) **Analyst 61, 734 (1936).**

Lösung nochmals mit 0,5 n-Salzsäure und Wasser in derselben Weise. *c) Titration:* Die vereinigten sauren, wäßrigen Lösungen werden zur Trockne gedampft; der Rückstand wird mit je 5 Tropfen Perchlorsäure und Wasserstoffsuperoxyd (100 Vol.-%) wieder zur Trockne gedampft. Man wiederholt die Behandlung, bis ein weißer Niederschlag zurückbleibt. Bei über 0,2 *mg* Zink (in Abwesenheit von Cadmium und Wismut) versetzt man den Rückstand mit 1 *ccm* destilliertem Wasser, 1 *ccm* Eisessig, 1 *ccm* Isopropylalkohol, 5 Tropfen Diphenylbenzidin (s. u.) und 2 Tropfen Ferricyankaliumlösung (s. u.). Die in Anwesenheit von Zink blau gefärbte Lösung wird mit Ferrocyankaliumlösung bis zum Verschwinden des blauen Farbtons titriert. 0,5 *ccm* Ferrocyankaliumlösung = 0,10 *mg* Zink. Eisen stört die Titration. Bei Mengen unter 0,3 *mg* Zink versetzt man den Rückstand mit 1 *ccm* Eisessig, 0,01 *g* Ammoniumbifluorid, 2 *ccm* 5%iger Kaliumjodidlösung und 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung. Nach Zusatz von etwa 0,5 *ccm* Kaliumferricyanidlösung titriert man mit 0,002 n-Thiosulfatlösung, bis die bei Anwesenheit von Zink vorhandene blaue Farbe verschwunden ist. 0,51 *ccm* 0,002 n-Thiosulfatlösung = 0,10 *mg* Zink. *d) Reagenzien:* Diphenylthiocarbazonlösung = 0,15%ige Lösung in Chloroform; 0,5 n-Salzsäure eisenfrei; 5 n-Ammoniumacetatlösung = 386 *g* des reinen Salzes im Liter; Kaliumferricyanidlösung = 1 *g* des Salzes in 100 *ccm*; Diphenylbenzidin = 0,05 *g* in 100 *ccm* Eisessig + wenige Tropfen Schwefelsäure, Erwärmen und Filtrieren notwendig; Kaliumjodidlösung = 5%ig; Standard-Kaliumferrocyanidlösung = 3,25 *g* in 200 *ccm*, davon werden 10 *ccm* auf 250 *ccm* verdünnt; Thiosulfatlösung = 0,002 n-Natriumthiosulfatlösung. Die Verfasser teilen die Zinkgehalte einer ganzen Reihe von Lebensmitteln mit; so enthielt z. B. die Eimasse 0,10 *mg*, Eigelb 23—29 *mg* Zn im Kilogramm. Weizenmehl enthielt 6,5 *mg*; in Weizenkeimlingen fanden sich 140—145 *mg* Zn im Kilogramm.

Mit der Havarie von Lebensmitteln durch Seewasser hat sich W. M. Seaber[1]) befaßt. Der beste Weg zum Nachweis der Havarie beruht auf der Ermittelung des Chlorid- und Bromidgehaltes. Aus dem Verhältnis beider Werte kann auf das für den Schaden in Frage kommende Wasser geschlossen werden. Der Nachweis des Broms beruht darauf, daß das Brom durch Chromsäure in Freiheit gesetzt wird und daß der Bromdampf auf Fluorescein unter Bildung von Eosin einwirkt.

Mit der Bestimmung des Caloriengehaltes und der chemischen Zusammensetzung von Mittagessen hat sich A. M. Goldberg[2]) beschäftigt, und zwar versucht der Verfasser zur Ermittelung des Nährwertes und der chemischen Zusammensetzung die Methode der chemischen Bestimmung der Nährstoffe durch calorimetrische Bestimmungsmethoden zu ersetzen. Das Verfahren beruht u. a. darauf, daß in der calorimetrischen Bombe der Eiweißstickstoff zu 22,7% zu Salpetersäure oxydiert wird. Mit Hilfe einiger Gleichungen gelang es dem Verfasser, auf calorimetrischem Wege nicht nur den Caloriengehalt, sondern auch die Menge des Eiweißes, des Fettes und der Kohlenhydrate zu ermitteln. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

[1]) Analyst **61**, 14 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 580 (1936).

H. Kühl[1]) hat mehrere Rohfaserbestimmungsverfahren miteinander verglichen, und zwar das alte Weenderverfahren, das Verfahren, das sich der Glycerinschwefelsäure zum Aufschluß bedient, und ein Salzsäureaufschlußverfahren, das der Verfasser in folgender Weise durchführt: 3 *g* Substanz werden mit 200 *ccm* n-Salzsäure im 500 *ccm*-Kolben 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wird durch einen tarierten Goochtiegel filtriert, einmal mit heißem Wasser, dann mit 30 *ccm* heißer n-Natronlauge und schließlich mit heißem Wasser und mit 30 *ccm* Spiritus gewaschen. Nach dem Trocknen bei 105° bringt man den Rückstand zur Wägung. Nach diesen Untersuchungen eignet sich die Salzsäure am besten zum Aufschluß der Mehle für die Rohfaserbestimmung.

R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee, Tee, Kakao, Schokolade. Ein Schnellverfahren zur Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem Kaffee beschreibt C. Griebel[2]). Hierzu werden 5 *ccm* milch- und zuckerfreier Kaffeeaufguß mit 20 *ccm* Chloroform 2 min durchgeschüttelt. Nach 1 min wird dann das abgeschiedene Chloroform durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 15 *ccm* des Filtrates werden in einer Glasschale auf dem Wasserbad verdunstet: der Rückstand wird mit 1,5 *ccm* Wasser aufgenommen. Die unfiltrierte gelbliche Lösung gibt man in ein Reagensrohr (8 *cm* lang, 12 *mm* weit) und setzt 3 Tropfen einer 50%igen wäßrigen Kieselwolframsäure-Lösung hinzu. Das Ausfallen eines Niederschlages oder einer Trübung deutet auf die Gegenwart von normalem Kaffee hin. Der gebildete Niederschlag, der sofort entstanden oder aber sich aus der Trübung gebildet hat, kann mikroskopisch auf die charakteristischen Krystalle des kieselwolframsauren Coffeins geprüft werden. Theobromin und Theophyllin liefern allerdings gleichartig gestaltete Krystalle.

E. Bürgin und M. Streuli[3]) machen einige Bemerkungen zum Entwurf des neuen schweizerischen Lebensmittelbuches bezüglich der Bestimmungsmethoden für Coffein und wäßrigen Extrakt in coffeinfreiem und coffeinhaltigem Kaffee. Im Gegensatz zu ungeröstetem coffeinfreien Kaffee lieferte nach dem Verfahren von E. Helberg[4]) geröstete Ware viel zu hohe Werte. Eine Verbesserung wurde nach Reinigung mittels Kaliumpermanganats erzielt. Bei coffeinhaltigem Kaffee entstanden nach der Helberg-Methode erhebliche Coffeinverluste. Das Verfahren erscheint daher für die Aufnahme in das Lebensmittelbuch ungeeignet. — Weiterhin wurde festgestellt, daß die pyknometrische Extraktbestimmung höhere Ergebnisse liefert als die gravimetrische Methode.

Über eine Reihe von Teeverfälschungen in Indien berichtet A. Steinmann[5]). Unter anderem haben polizeiliche Nachforschungen ergeben, daß das Unkraut Stachytarpheta (teilweise auch

[1]) Pharm. Zentralhalle **77**, 249 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 531 (1936). — [3]) Mitt. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. **27**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 555 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 234 (1934). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 446 (1936).

Ageratum) in weitem Umfang zu Teefälschungen Verwendung findet. Der Nachweis dieses Unkrautes läßt sich verhältnismäßig einfach mit Hilfe der Hanauer Analysen-Quarzlampe erbringen. Während fertig bereiteter Javatee in auffallendem Licht nur in matten und dunklen Farbtönen fluoresciert, leuchten die Stachytarpheta-Fragmente hellviolett auf, so daß Mischungen auf den ersten Blick erkannt werden.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Fettes in Schokolade und Kakao empfiehlt G. R. Janssen[1]). Danach werden 5 *g* Kakao oder Schokolade mit 100 *ccm* 4 n-Salzsäure unter Zusatz von geglühtem und entfettetem Bimsstein 20 min zum Sieden erhitzt, wobei man mit einem Uhrglas bedeckt. Nach dem Abspülen des Uhrglases filtriert man durch ein angefeuchtetes Filter und wäscht mit Wasser bis zur Chlorfreiheit aus. Das Filter wird nach dem Trocknen bei 100 bis 105° (4 Stdn.) im Soxhlet-Apparat mit Petroläther extrahiert und der Auszug gewogen. Das erhaltene Fett kann im übrigen zur Bestimmung der Jodzahl, der Verseifungszahl, der Reichert-Meißlzahl und der Refraktometerzahl verwendet werden. R. Strohecker.

Vitaminuntersuchung. Ihre Erfahrungen und ihre Methodik zur Bestimmung der Ascorbinsäure (C-Vitamin) nach J. Tillmans[2]) durch Titration mit 2, 6-Dichlorphenol-indophenol teilen R. Strohecker und R. Vaubel[3]) mit. Zur Herstellung der Auszüge verwenden die Verfasser Untersuchungsmaterial, zu dessen Zerkleinerung nur Geräte aus nicht rostendem Stahl benutzt werden dürfen. 20 *g* Substanz werden dann mit 90 *ccm* etwa 0,2%iger Essigsäure am Rückflußkühler 10 min ausgekocht. Nach dem Kochen wird der Kolben unter Stickstoff oder Kohlensäure rasch abgekühlt. Nach dem schnellen Kolieren und Abpressen wird mit der verwendeten Essigsäure auf 100 *ccm* aufgefüllt. Zur Titration verwendet man eine 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-indophenollösung (von dem Farbstoff der Firma Schuchardt benötigt man hierzu 0,16—0,17 *g* auf 1 *l*). Die notwendige Menge wird in 100 *ccm* warmem destillierten Wasser aufgelöst, die Lösung in einen Literkolben filtriert und darin aufgefüllt. Die 4 Wochen haltbare Lösung wird gegen eine 0,01 n-Lösung von Mohrschem Salz eingestellt. 1 *ccm* der Farbstofflösung entspricht 0,088 *mg* Ascorbinsäure. Die Titration der oben erhaltenen Lösung kann im blauen Gebiet des Farbstoffes ($p_H = 5{,}2$) oder im roten ($p_H = 4{,}2$) ausgeführt werden. Beide Werte müssen übereinstimmen. Differieren die Titrationen im blauen und roten Gebiet, so deutet dies auf die Anwesenheit anderer reduzierender Stoffe, bezw. u. U. auf Abwesenheit von Vitamin C hin. Die Titration im blauen Gebiet wird in der Weise ausgeführt, daß man einen aliquoten Anteil des essigsauren Auszugs mit 3 Tropfen gesättigter Natriumacetetlösung auf eine p_H-Stufe von etwa 5.0 puffert und titriert, bis eine blaugraue Farbe bestehen bleibt. Bei der Titration im roten Gebiet säuert man den Auszug mit einigen Tropfen Eisessig auf die p_H-Stufe 2,5—3 an. Der Endpunkt

[1]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat **6**, 135 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**. II. 206 (1936). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 296 (1935). — [3]) Angew. Chem. **49**, 666 (1936).

der Titration wird durch einen roten Farbton angedeutet. Bei beiden Titrationen ist der Endpunkt erreicht, wenn die Färbung innerhalb $^1/_4$ bis $^1/_2$ min nicht mehr verschwindet. Andere reduzierend wirkende Stoffe wie Glutathion entfärben erst nach viel längerer Zeit. Sind die Farbumschläge schlecht zu sehen, so bedient man sich der Nitrobenzolmethode; der Endpunkt, d. h. der Farbüberschuß, wird hierbei dadurch erkannt, daß man mit Nitrobenzol ausschüttelt. Man verwendet dabei die Rottitration. Zu starkes Schütteln ist zu vermeiden. R. Strohecker.

Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser. Der Salpetersäuregehalt einer größeren Zahl von Trinkwässern wurde von E. Remy und H. Enzenauer[1]) mittels Phenoldisulfonsäure colorimetrisch bestimmt, indem die durch die gebildete Pikrinsäure hervorgerufene Gelbfärbung gemessen oder mit Standardlösungen verglichen wurde. Die nötige Phenoldisulfonsäurelösung stellt man sich her, indem man 25 *g* reines, weißes Phenol in 150 *ccm* reiner, konz. Schwefelsäure löst, 75 *ccm* 15%iges Oleum zusetzt und das Gemisch unter öfterem Umrühren 2 Stdn. lang im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten bewahrt man das Reagens in einer braunen Flasche auf. Es ist dann mehrere Monate unverändert brauchbar. Liegen in dem zu untersuchenden Wasser mehr als 50 *mg* Chlor-Ion/*l* vor, so muß man die Chloride mit der vorher ermittelten, genau erforderlichen Menge Silbersulfatlösung ausfällen. Das Filtrat und die Waschwässer des Chlorsilber-Niederschlages dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne ein. Von Wässern, bei denen keine vorherige Beseitigung der Chloride erforderlich ist, werden 100 *ccm* nach dem Filtrieren ohne weitere Behandlung eingedampft. Zu dem Rückstand in der Porzellanschale fügt man 2 *ccm* Phenoldisulfonsäure: dann nimmt man mit etwas destilliertem Wasser auf, spült in einen 100 *ccm*-Meßkolben über, gibt, wenn die Spülflüssigkeit etwa 75 *ccm* beträgt, 2 *ccm* alkalische Seignettesalzlösung (Fehling II) sowie 8 *ccm* 50%ige Kalilauge hinzu und füllt bei 15° mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die Gelbfärbung der Lösung wird entweder in einem Leitzschen Eintauchcolorimeter mit einer Vergleichslösung, die 0,025 *mg* NO_3'/*ccm* enthält, verglichen, wobei die Werte nur um $\pm 0.5\%$ schwanken und Mengen bis 0,15 γ NO_3'/*ccm* quantitativ genau erfaßbar sind, oder im Helligeschen Neßlercomparator mit den beigegebenen Farbscheiben verglichen. Dabei ergibt sich bei den Farbscheiben, die bis zu 3 *mg*/*l* Nitratstickstoff anzeigen, bessere Übereinstimmung als bei den höheren Gehalten. C. Mahr.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Zement. Zur Bestimmung des freien Kalks im Portlandzement prüft A. Hanslitschek[2]) die schon früher[3]) angegebenen Arbeitsmethoden kritisch und bildet ein für die praktischen Bedürfnisse

[1]) Arch. der Pharm. **274**, 435 (1936). — [2]) Tonind. Ztg. **59**, 556 (1935). — [3]) Tonind. Ztg. **59**, 110 (1935).

des Betriebs ausreichendes, einfaches Verfahren aus. Die Bestimmung des freien Kalks a) in Portlandzement, b) in Portlandzementklinkern, c) in Portlandzement mit Zusatz einer bestimmten Kalkmenge wird nach einer von W. Jander und Erna Hoffmann[1]) angegebenen, vom Verfasser abgeänderten Arbeitsweise durchgeführt: Man wägt etwa 1 *g* des durch ein Sieb von 10000 Maschen je *qcm* gesiebten Zements ab, gibt die Probe in eine Porzellanschale von 50 *ccm* Inhalt, setzt 10 *ccm* Glycerin (chemisch rein, wasserfrei von E. Merck) zu, verreibt gut mit einem Pistill und stellt die Schale mit Inhalt 15 min lang in einen auf 100° C geheizten Trockenschrank. Danach gießt man das Glycerin-Zementgemenge noch warm in ein Glasfilter mit Saugvorrichtung, saugt ab, spült mit 5 *ccm* Glycerin nach und wäscht mit weiteren 9 *ccm* Glycerin aus, setzt zu dem Filtrat 50 *ccm* Wasser und titriert mit 0,1 n-Salzsäure. Als Urtitersubstanz wurde für diese Versuche Kalk verwendet, der in 24 *ccm* Glycerin und 50 *ccm* Wasser aufgelöst worden war. Die Ergebnisse dieses Verfahrens waren gut, jedoch dauerte das Filtrieren 7—8 Stdn. W. Jander und Erna Hoffmann fügen der mit Glycerin verriebenen Probe 0,3 *ccm* Wasser zu, also etwa 3% Wasser, und verkürzen dadurch die Arbeitszeit auf 1 Stde., aber dieser Wasserzusatz bewirkt eine Steigerung des Kalkgehalts bei zwei Versuchen mit Zement von 2,65 auf 3,14 bis 3,32%, bei Klinkern von 2,97 auf 3,34—3,43%, da durch den Wasserzusatz Silicate des Kalks, des Eisens und der Tonerde zersetzt werden und der durch diese Zersetzung frei gewordene Kalk mitbestimmt wird. Der Verfasser bespricht noch das technische Verhalten von Zement und Klinker bei dem darin gefundenen Kalkgehalt. Dabei ergab sich, daß ein Zement die Wasserkuchenprobe nach 28 Tagen und auch die beschleunigten Raumbeständigkeitsproben (Koch- und Darrproben) bestand, ein Klinker jedoch alle diese Proben nicht erfüllte, obwohl er frisch dem Ofen entnommen und vor seiner Verarbeitung vor atmosphärischen Einflüssen geschützt worden war. Der Grund ist der schädigende Einfluß von Calciumoxyd auf die Raumbeständigkeit, während Calciumhydroxyd einen solchen schädigenden Einfluß nicht ausübt. Der Verfasser nennt letzteres „scheinbaren freien Kalk" und erklärt sein Entstehen. Im eben erörterten Fall lag also im Zement das harmlose Calciumhydroxyd, im Klinker treibendes freies Calciumoxyd vor.

Über die Bestimmung des freien Kalks in Portlandzementklinkern und gemahlenem Zement berichtet R. Bukowski[2]). Nach ausführlicher Erörterung der bisherigen Bestimmungsmethoden und ihrer Kritik berichtet er über seine neue Methode, in der das schwer filtrierbare Glycerin durch das leichter filtrierbare, weniger viscose Äthylenglykol ersetzt wird. Die modifizierte Glykolatmethode von P. Schläpfer und R. Bukowski[3]) lautet: Von der feingemahlenen trocknen Substanz wägt man 0,5—1,0 *g* in ein trocknes 100 *ccm*-Rundkölbchen ein, dessen langer Hals einen verstärkten Rand hat,

[1]) Angew. Chem. **46**, 76 (1933); vergl. diese Ztschrft. **104**, 225 (1936). — [2]) Tonind. Ztg. **59**, 616 (1935). — [3]) Ber. d. eidgenöss. Materialprüfungsanstalt in Zürich Nr. 63 (1933).

so daß man ihn mit einem dichten Korkstopfen (Gummi hat sich nicht bewährt) gut verschließen kann. Sodann läßt man unter tüchtigem Schütteln 50 *ccm* Glykol (wasserfrei und von neutraler Reaktion) hinzufließen, setzt das Kölbchen in ein auf 65—70° C geheiztes Wasserbad mit Schüttelvorrichtung, schüttelt 30 min und läßt während dieser Zeit auf etwa + 60° C abkühlen. Zeitdauer und Temperatur sind genau einzuhalten. Nach dem Schütteln filtriert man die noch warme Lösung, die man durch rasches Arbeiten vor Kohlendioxyd und Feuchtigkeit zu bewahren sucht, mittels eines Büchnertrichters durch ein doppeltes, gut anliegendes, vorher mit Glykol benetztes Filter (Schleicher-Schüll Nr. 597 „Selekta") ab, wobei keine Partikelchen des Zements in das Filtrat gelangen dürfen. Man spült das Kölbchen 3mal mit je 10 *ccm* reinem Glykol aus, saugt scharf ab und gibt zu dem im Saugkolben befindlichen Filtrat je 4—5 Tropfen der folgenden Indikatoren: 0,1 *g* Phenolphthalein und 0,15 *g* α-Naphtholphthalein in 100 *ccm* 98%igem Äthanol gelöst; man titriert mit 0,1 n-Salzsäure auf Hellbraunrosa. Will man nach C. R. Platzmann[1]) Calciumoxyd und Calciumhydroxyd getrennt bestimmen, so hat man a) aus der Gewichtsdifferenz des Glühverlustes der Ausgangssubstanz bei 350° und 550° C die an Calciumhydroxyd chemisch gebundene Wassermenge zu ermitteln und daraus das Calciumhydroxyd zu errechnen, b) aus der mit Hilfe der oben beschriebenen Glykolat-Methode ermittelten Summe von $CaO + Ca(OH)_2$ durch Subtraktion der in a) ermittelten $Ca(OH)_2$-Menge den CaO-Gehalt zu errechnen.

Zur Bestimmung des freien Kalkhydrats in erhärteten Zementen und Zement-Traßmischungen sowie des gebundenen Kalkhydrats in erhärteten Kalk-Traßmischungen lieferte V. Rodt[2]) einen Beitrag: er untersuchte die Gehalte an freiem Kalkhydrat in erhärteten hydraulischen Massen nicht wie früher[3]) unter den natürlichen Verhältnissen, sondern unter Ausschluß des atmosphärischen Kohlendioxyds bei der Lagerung und in kohlensäurefreiem Wasser in Flaschen mit gut eingefetteten, gut schließenden Glasstöpseln. Dabei bedeckte das Wasser nur eben die Probekörper; die Wassermenge war also im Vergleich mit den Körpern nur gering. Die Flaschen standen außerdem noch unter einer Glasglocke, in welcher feuchtes Kalkhydrat zur Entfernung etwa eindringenden Kohlendioxyds vorhanden war. Man fertigte die Probekörper (2 × 3 × 5 *cm*) an, lagerte sie 24 Stdn. über feuchtem Sand und brachte sie dann erst in die Flaschen, jede Sorte, Reinzement- und Traßkörper, in eine besondere Flasche. Die Bestimmung des freien Kalkhydrats in den 1, 3 und 6 Monate bei Kohlendioxydabschluß wassergelagerten Zement- und Zement-Traßmischungen erfolgte nach der bewährten Methode von P. Schläpfer und R. Bukowski[4]) wie folgt: Nach erfolgter Wasserlagerung werden die Probekörper vorzerkleinert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet; darauf wird ein Teil der vorgetrockneten Probe gefeint und weiter im Vakuum

[1]) Zement **22**, 643 (1933). — [2]) Zement **24**, 94 (1935). — [3]) Zement **23**, 429 (1934).

über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sodann bestimmt man in sämtlichen Proben Glühverlust und freies Kalkhydrat, in den Kalk-Traßmischungen auch noch die Gesamtkalkmenge, und zwar in der zur Bestimmung des freien Kalkhydrats dienenden Probe, um von einer Ungleichmäßigkeit der Mischung unabhängig zu sein. Man übergießt 1 *g* der gefeinten Probe in einem Jenaer Kolben von 100 *ccm* mit 30—50 *ccm* Äthylenglykol (bei Traß-Kalkmischungen 50 *ccm*), verschließt mit einem Gummistopfen und erwärmt in einem auf 65—70° C gehaltenen Wasserbad unter mechanischem Hin- und Herbewegen. Ist das freie Kalkhydrat so gelöst, so wird es mit alkoholischer 0,1 n-Benzoesäure unter Verwendung eines Indikators titriert, der auf 100 *ccm* absoluten Alkohols 0,15 *g* Naphtholphthalein und 0,10 *g* Phenolphthalein enthält und in reichlicher Menge zugesetzt wird. Der Umschlag erfolgt von Blau nach Rosa. Ist die Lösung sehr dunkel gefärbt, so wird auf einer Büchnernutsche auf ein Schleicher-Schüll-Filter Nr. 575 abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und das völlig klare Filtrat mit 0,1 n-Salzsäure unter Zusatz von Methylorange oder dem obigen Indikator titriert. Der Umschlag ist sehr scharf.

Über die Bestimmung der Alkalien nach dem Analysengang für Normalzemente berichtet W. Marschner[1]). Er bringt darin eine Kritik des vom Zementverlag, Charlottenburg, veröffentlichten Analysenganges: Der Verfasser hält ihn nicht nur für umständlich, sondern auch für unrichtig; er hält sowohl das Abfiltrieren der abgeschiedenen Kieselsäure als auch die besondere gemeinsame Fällung von Tonerde, Eisenoxyd und Calciumoxyd für überflüssig, wodurch auch das Eindampfen zum Zweck der Entfernung der Ammoniumsalze entfallen soll. Er schlägt vor, direkt 2 *g* Zement einzuwägen, nach Abscheiden der Kieselsäure ohne Filtration die Schwefelsäure in schwach salzsaurer Lösung mit Chlorbarium auszufällen (was der Analysengang überhaupt ausläßt) und weiterhin[2]) nach dem Eindampfen zur Trockne, um nicht zu viel Salzsäure für die folgende Fällung in Lösung zu haben, mit wenig Wasser aufzunehmen und mit festem gepulvertem Ätzbarit (alkalifrei) bis zur Rötung von Phenolphthalein zu behandeln. Geringe Mengen von Magnesia können in Lösung bleiben, wenn man in der angegebenen Weise verfährt. Dampft man aber nach der Fällung zur Trockne ein, so wird die Magnesia völlig unlöslich abgeschieden. Die weitere Arbeitsweise ist ähnlich wie im Analysengang für Normalzemente beschrieben, nur müssen die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen vertrieben werden, auch genügt nicht einmaliges Fällen und Eindampfen mit Ammoniumcarbonat, da geringe Bariummengen gelöst werden und das Resultat fälschen. Man wiederholt diesen Arbeitsgang also nach dem Filtrieren nochmals, setzt dem Waschwasser zweckmäßig etwas Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert, setzt 2—3 Tropfen verdünnte Salzsäure zu und dampft nun ein, glüht schwach und wägt die Chloride. Der Verfasser bringt in einer Tabelle

[1]) Zement **23**, 336 (1934). — [2]) W. Marschner, Zement **20**, 466 (1931); vergl. diese Ztschrft. **102**, 314 (1935).

Vergleiche von Analysen nach den beiden Methoden, aus welchen ersehen werden kann, daß die Chloride nach dem Analysengang für Normalzemente noch bedeutende Sulfatmengen enthielten. Wenn nach diesem Gang die Magnesia in der Kälte mit starker Baritlösung gefällt und dann nach etwa ½ Stde. abfiltriert werden soll, so ist es unmöglich, gleichzeitig das Sulfat quantitativ abzuscheiden, welches bekanntlich heiß nur in saurer Lösung nach etwa 1 Stde. ausfällt. Behandelt man die erhaltenen Chloride nochmals mit Bariumchlorid und reinigt dann mit Ammoniumcarbonat, so stimmen die Ergebnisse mit den nach der vorgeschlagenen Methode erhaltenen überein.

Über die direkte Bestimmung von Alkalien in Portlandzement berichten A. A. Berk und P. S. Roller[1]). Man kann die Alkalien im Portlandzement ohne vollständige vorherige Beseitigung der Kieselsäure bestimmen, wenn man das Kaliumoxyd als Chloroplatinat fällt und dieses anschließend mit Magnesiumdraht zu metallischem Platin reduziert. Das Natriumoxyd wird nach H. H. Barber und I. M. Kolthoff[2]) mit Zinkuranylacetat bestimmt. Der genaue Gang der Analyse ist ausführlich mitgeteilt und die Brauchbarkeit dieser Bestimmung durch zahlreiche Kontrollanalysen erwiesen.

Eine schnelle volumetrische Bestimmung des Magnesiumoxyds in Gegenwart von Calcium in Zementen, Dolomiten und dolomitisierten Kalksteinen schlägt S. S. Korol[3]) vor als eine Modifikation des von F. Diener[4]) angegebenen Verfahrens. Dieses beruht darauf, daß die saure, magnesiumhaltige Lösung durch Neutralisation mit Calciumcarbonat bis zum p_H-Wert 7,44 neutralisiert wird, so daß Eisen und Tonerde ausfallen und Mangan und Magnesium in der Lösung bleiben. Vom Filtrat werden 150 *ccm* mit 25—30 Tropfen 1,3,5-Trinitrobenzol als Indikator versetzt und vorsichtig mit einer 0,33 n-Natronlauge bis zum Auftreten der Rosafärbung titriert. Die Färbung darf beim Kochen nicht verschwinden. Sie tritt bei einem p_H-Wert von 11 auf, bei dem das Magnesium als Magnesiumhydroxyd ausfällt. Der Natronlaugeüberschuß wird mit 0,33 n-Salzsäure mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert; das Magnesiumoxyd wird auf Magnesiumcarbonat umgerechnet, der Rest des Kohlendioxyds ist an Ätzkalk CaO gebunden. Rohergebnisse lassen sich auf diese Weise in 1 Stde. erhalten.

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung der Kieselsäure in Zementrohmehl schlägt N. I. Medwedy[5]) vor: Das Rohmehl wird auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht und im Achatmörser fein zerrieben; 0,5 *g* des Mehls mischt man mit 1,0 *g* Salmiak, übergießt die Mischung mit 5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und erhitzt auf dem Wasserbad, bis sich die Kieselsäure als gelatinöse Masse abscheidet; diese

[1]) Concrete, Cement Mill Ed. **43**, Nr. 3, 38 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3585 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929). — [3]) Chem. Journ., Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 976 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 310 (1934). — [4]) Concrete, Cement Mill Ed. **6**, 47 (1931). — [5]) Zement (russ.) **2** Nr. 5, 20 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 102 (1935).

wird mit 75—100 *ccm* heißem Wasser behandelt und 5 min abstehen gelassen. Nach 2—3maligem Dekantieren wird abfiltriert, auf dem Filter mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, verascht und gewogen. Gesamtdauer der Analyse etwa 3 Stdn.

Die Lösungswärmemethode in der Calorimetrie des Portlandzementes wird von R. W. Stenzel und S. B. Morris[1]) erörtert. Die wissenschaftlich begründete Lösungswärmemethode von H. Woods, H. H. Steinour und H. R. Starke[2]) ist wahrscheinlich die genaueste bisher benutzte und wird zweifellos weiter für Forschung und Schiedsgericht in Gebrauch bleiben; hier soll sie jedoch durch einfachere Methoden ersetzt werden zur Verwendung in der Praxis großer Bauten; es sollen die bestehenden Fehlerquellen ausfindig gemacht und vermieden werden. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man die Lösungswärme des trocknen Zements und des hydratisierten Zements in einer geeigneten Säuremenge mißt und aus der Differenz der beiden erhaltenen Werte die Hydratationswärme ermittelt. Der dazu benutzte Apparat ist dem von H. Woods nachgebildet und entspricht dem Calorimeter von W. P. White[3]). Er besteht der Hauptsache nach aus einem goldausgekleideten Reaktionsgefäß, in welches der zu prüfende Zement eingebracht wird. Der Temperaturanstieg wird mittels eines Kupferwiderstandthermometers gemessen und die Wärmeaufnahmefähigkeit wird mittels einer Manganindraht-Heizschlinge und eines Potentiometers bestimmt. Man benutzt einen Platinrührer, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erhalten. Das Calorimeter ist in ein Wasserbad eingetaucht, welches genau auf 30° C reguliert wird. Das Zementmuster befindet sich in einem verstöpselten Glasrohr, welches eine Stange und ein gläsernes Bodenventil besitzt, womit das Hinablassen des Musters in die Säure bewerkstelligt wird. Die Säurebeschickung besteht aus 1200 *g* Salpetersäure (Normalität 2,000 $\pm$ 0,002) und 22,5 *g* 48%iger Fluorwasserstoffsäure. 6 *g* trockner Zement und ein Gewicht des hydratisierten Zements, welches annähernd den gleichen Temperaturanstieg liefert, bilden die Zementbeschickung. Das Verfahren zerfällt in vier getrennte Vorgänge: 1. Vorbereitung des Musters für die Hydratation; 2. Wägung des Calorimetermusters; 3. Handhabung des Calorimeters und 4. Berechnung der Resultate. Die Hauptmerkmale werden hier dargestellt, die Einzelheiten richten sich nach der Art des benutzten Apparats. *Vorbereitung des Musters für die Hydratation:* Man mischt den trocknen Zement mit reinem Wasser, so daß sich ein Zement-Wasserverhältnis von 0,40 ergibt, läßt 1 Tag bei 21,1° C und die übrige Prüfungszeit, die bei 7 und bei 28 Tagen liegt, bei 37,8° C stehen. Das Zement-Wasserverhältnis von 0,40 entspricht dem bei Mörteldruckproben üblichen, während bei Dammbeton ein Verhältnis von 0,60 benutzt wird. Die Hauptvorsichtsmaßregel beim Vorbereiten des Musters ist, daß jeder Musterbehälter (man wählte 15 *g*-Arzneiflaschen) eine wirklich entsprechende Menge des Wasser-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 246 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. **24**, 1207 (1932) und Eng. News-Record **109**, 404 (1932). — [3]) The modern calorimeter. Monograph Nr. 2. The Chemical Catalog Co (1928).

Zementgemisches enthält. Da der Zement leicht absetzt, so muß während des Ausgießens sorgfältig, am besten mittels eines besonderen Mischapparats mit Handrührer und Bodenauslaß gemischt werden; ein solcher Apparat bringt auch keine unnötige Luftmenge ins Gemisch. Die Probegläser werden dann luftdicht verschlossen und versiegelt, damit weder Wasser verdunsten noch Luft eindringen kann. *Wägung:* Der trockne Zement soll nicht länger unnötig der Luft ausgesetzt werden als zum Abwägen erforderlich ist. Beim hydratisierten Zement ist erst recht zu vermeiden, daß das Muster unnötig lange dem Einfluß des Kohlendioxyds der Luft und Verdunstungsverlusten ausgesetzt wird. Welche Differenzen bei verschiedener Behandlung von Normalzement entstehen, zeigt folgende Zahlentafel:

	7 Tage		28 Tage		
	10 Maschensieb	100 Maschensieb	10 Maschensieb	100 Maschensieb	
Normalzement . .	536,6	534,7	526,4	525,4	Cal/*g*
4 Stdn. im Exsiccator . .	535,2	534,2	527,3	525,9	Lösungswärme
4 Stdn. an der Luft	525,9	521,7	518,1	510,3	Lösungswärme
10 Minuten in gesättigter CO_2	502,3	484,0	497,9	477,3	Lösungswärme

Ein 10-Maschensieb hat sich als ausreichend bewährt. Beim Wägen entstehen schon Differenzen, wenn man das hydratisierte Muster für die calorimetrische Bestimmung und das für die Glühverlustbestimmung in üblicher Weise nacheinander dem Mustergefäß entnimmt. Die Verfasser empfehlen, das Muster für beide Bestimmungen gemeinsam in einem Glasgefäß abzuwägen, darin mehrmals herumzurollen und dann das zur Glühverlustbestimmung nötige Quantum rasch mit einem Handgriff herauszunehmen; sein Gewicht wird durch Rückwägung des Restes bestimmt. *Calorimeterhandhabung:* Man hat das Widerstandsthermometer gegen ein amtlich geprüftes Beckmannthermometer zu eichen. Die Wärmekapazität bestimmt man durch Einführung einer gemessenen Menge elektrischer Energie und Aufschreiben der entstehenden Temperatur. Die Ausführung ist für jeden Apparat eine besondere. Die Erläuterung der Resultate ist in der Literatur[1]) zu finden. Man hat alle Fehlerquellen zu berücksichtigen und die entsprechenden Korrekturen anzubringen. Wirkung der Konzentration der Fluorwasserstoffsäure: Ein Schaubild im Text zeigt, daß eine Steigerung der Konzentration von 10 auf 22 *g* Fluorwasserstoff je Fällung eine Wärmezunahme von 9 Cal/*g* bewirkt; man hat also entweder genau nach Vorschrift je Fällung 20 *ccm* 48%ige Säure anzuwenden oder bei einer

[1]) S. B. Biddle und J. W. Kelly, Proc. Americ. Soc. Testing Materials 1933 prepoint 47.

Abweichung gemäß dem Schaubild zu korrigieren. Ebenso tritt eine verschiedene Lösungswärmewirkung ein bei Veränderung des Einwagegewichts, worüber ebenfalls ein Schaubild gegeben wird.

Der Temperaturkoeffizient der Lösungswärme wechselt mit der Temperatur, bei welcher die Prüfung ausgeführt wird; eine Tabelle zeigt, daß von 17,1° C bis 29,9° C die Lösungswärme zweier Muster um 4,3, bezw. 4,2 Cal/g abnimmt, woraus sich ein Temperaturkoeffizient von — 0,33 Cal je Grad Celsius errechnet. Auch über die Wirkung des Wechsels im Wasser-Zementverhältnis werden Schaubilder gegeben, doch geben dieselben nicht völlige Klarheit über die verwickelten Faktoren der Vorgänge. Um dabei Entmischung zu verhüten, hat man die Flaschen mit den Mustern 2 Tage lang um ihre Achse rotieren lassen, ohne daß bei den wasserreicheren Mustern verhindert werden konnte, daß sich beim späteren Stehen doch eine freie Wasserschicht zeigte. Solche Muster liefern dann natürlich keine richtigen Vergleiche. — Wirkung des Wechsels der Temperatur während der Abbindezeit: Hier zeigen die Schaubilder, daß bei höheren Temperaturen der Endwert der Lösungswärme schneller erreicht wird, also bei 100° C schon in 14 Tagen, während bei 21,1° und 37,8° C 6 Monate oder mehr zur Erreichung des Maximums erforderlich sind. Die von den Verfassern erhaltenen Ergebnisse sind nur als vorläufige zu betrachten, sie sollen nur zeigen, daß man eine Möglichkeit hat, durch Temperatursteigerung eine Beschleunigung der Bestimmung zu erzielen, und daß man auf diese Weise auf thermochemischem Wege wertvolle Einsichten bei Studien über Zementreaktionen erhalten kann.

Zinkoxyd als zweite Normalsubstanz bei Wärmekapazitätsbestimmungen: Die elektrische Kalibrierung des Calorimeters ist wohl die zuverlässigste Methode, aber sie ist etwas langwierig und gibt eine Kurve, welche von der mit Zement erhaltenen abweicht. Auch kann der Heizdraht von der Säure angegriffen und dadurch für Kalibrierungszwecke unbrauchbar gemacht werden. Auf der Suche nach einer zweiten Normalsubstanz wurde Calciumoxyd wegen seiner Reaktionsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd und der Unlöslichkeit des Calciumfluoridniederschlags verworfen und Zinkoxyd wegen seiner geringen Hygroskopizität und der gut reproduzierbaren Lösungswärme als sehr bequem gewählt. Am besten glüht man es vorher einige Stunden lang bei 950° C. Es geht sehr rasch in Lösung und liefert eine Zeittemperaturkurve, welche der von Zement sich nähert im Gegensatz zu der elektrischen Heizkurve, welche einen sehr langsamen Temperaturanstieg liefert. Die Fehlerquellen der Methode liegen wohl hauptsächlich allein im Calorimeter und betragen bei großer Sorgfalt und Geschicklichkeit bei der Ausführung und Handhabung weniger als 1 Calorie, was bei den vielen Operationen ein ganz befriedigendes Ergebnis ist.

Einen einfachen Apparat zur Bestimmung der Hydratationswärme im Zement beschreibt W. Lerch[1]). Er ist eine Ver-

[1]) Eng. News-Record **113**, 523 (1934).

besserung des von S. C. Pierce und H. Mc C. Larmour[1]) beschriebenen Apparates und besteht aus einer oben offenen, etwa 0,5 *l* fassenden Thermosflasche mit Korkstopfen, einem Beckmannthermometer mit etwa 6° C Bereich, einem Vergrößerungsglas zum Ablesen des Thermometers, einem Glastrichter, einem Glasstabrührer, welcher L-förmig gebogen ist und einem kleinen Motor, der mit Zähler zur Feststellung der Umdrehungszahl versehen ist, zum Antreiben des Rührers. Der Glasstabrührer hat einen Rührarm von etwa 2,5 *cm* Länge, der abgeflacht und in einem Winkel von 45° verdreht ist, so daß er einen Propeller bildet. Der Rührer reicht fast bis zum Boden der Thermosflasche und soll etwa 500 Umdrehungen je Minute machen. Der Rührer, der eingetauchte Teil des Beckmannthermometers und das Innere der Thermosflasche sind mit einer Harzschicht oder sonstigem vor Säure schützendem Material versehen, um das Glas gegen den Angriff der Flußsäure zu schützen. Zeigen sich später Risse oder Sprünge an dem Überzug, so wird er erneuert. Das Beckmannthermometer wählt man so aus, daß sein unterer Bereich bei Zimmertemperatur liegt. Man braucht ferner eine Mischung von Salpetersäure mit Fluorwasserstoff, um den Zement und die hydratisierten Pasten zu lösen. Man bereitet daher einen großen Vorrat von etwa 2 n-Salpetersäure, welche im Liter 127 *ccm* 70%ige Säure (D 1,42) enthalten soll. Man braucht die Lösung nicht einzustellen, aber bei jeder frisch bereiteten Salpetersäuremischung hat man die Wärmekapazität neu festzustellen. Den Fluorwasserstoff gibt man erst zu, wenn das Calorimetermuster vorbereitet ist, und zwar verwendet man zu jeder Bestimmung 8 *ccm* einer 48%igen Flußsäure. Die Bestimmung der Wärmekapazität geschieht durch Beobachtung des Temperaturanstiegs, welchen man beim Lösen von 7 *g* Zinkoxyd, das vorher 1 Stde. lang bei 700–800° C geglüht worden war, erhält. Zur Berechnung der Wärmekapazität wird als Lösungswärme von geglühtem Zinkoxyd in diesem Lösungsmittel der Wert von 257 Calorien eingesetzt. Man nimmt für jede Bestimmung 400–450 *g* Lösungsmittel, kühlt hierfür eine genügende Menge der Salpetersäurelösung auf Zimmertemperatur ab, entsprechend dem unteren Bereich des Beckmannthermometers, und bringt sie in die Thermosflasche, setzt die 8 *ccm* Flußsäure und dann den Rest Salpetersäurelösung hinzu, bis das gewünschte Gesamtgewicht an Säure eingebracht ist. Der Korkstopfen, der den Rührer, den Trichter und das Thermometer trägt, wird an seine Stelle gebracht; dabei soll das untere Ende des Trichterstiels etwa 3 *mm* über die untere Fläche des Stopfens reichen und etwa 12,5 *mm* über der Flüssigkeitsoberfläche stehen. Der Rührer soll genügend Bewegungsfreiheit haben und den Kork nicht berühren. Man läßt nun den Motor anlaufen und etwa 5 min gehen, um einheitliche Temperatur zu bekommen. Dann liest man die Anfangstemperatur auf 0,001° C genau ab, setzt nun innerhalb von 1–2 min das abgewogene Zinkoxyd zu und liest nun alle 5 min die Temperatur ab, bis die Angaben innerhalb zweier aufeinanderfolgender Beobachtungen konstant bleiben.

[1]) Eng. News-Record **112**, 114 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 313 (1935).

Die Zeit bis zur völligen Lösung des Musters schwankt zwischen 10 und 20 min. Sollten geringere Temperaturänderungen nach völliger Lösung des Musters als Folge des Rührens oder eines Temperaturverlustes stattfinden, so ist diese Differenz entsprechend in Rechnung zu stellen. Nach Beendigung der Bestimmung öffnet man das Calorimeter und überzeugt sich, daß nicht mehr als eine Spur des Musters am Trichter oder am Korkstopfen hängen geblieben ist, andernfalls ist die Bestimmung zu wiederholen. Die Lösungswärme von 7 *g* Zinkoxyd, dividiert durch den korrigierten Temperaturanstieg, gibt die Wärmekapazität des Systems in Calorien je Zentigrad. — *Bestimmungsverfahren:* 3 *g* des Zements oder eine äquivalente Menge hydratisierten Zements (auf Basis geglühten Zements) dienen zur Bestimmung der Lösungswärme. Man verfährt analog dem obigen Gang; die Dauer beträgt gleichfalls 10—25 min; auch die Korrekturen werden analog eingesetzt. Der korrigierte Temperaturanstieg multipliziert mit der Wärmekapazität des Calorimeters ergibt die Lösungswärme für das 3 *g*-Muster; dieser Wert ist dann auf 1 *g* Zement umzurechnen. Da die teilweise hydratisierten Zemente eine bedeutende Menge Wasser enthalten, muß eine Zusatzkorrektion für diejenige Wärmemenge gemacht werden, welche nötig ist, um dieses Wasser von Zimmertemperatur auf die Endtemperatur des Calorimeters zu bringen. Wenn daher die Zimmertemperatur 25° C, die Endtemperatur des Calorimeters 26° C war und das teilweise hydratisierte Zementmuster (welches mit Zimmertemperatur in das Calorimeter gebracht wurde) 1 *g* Wasser enthielt, so wird 1 Calorie gebraucht, um die Temperatur dieses Wassers von Raumtemperatur auf die Endtemperatur des Calorimeters zu bringen. Aus diesem Grunde muß 1 Calorie zu der vorher berechneten Lösungswärme des hydratisierten Zementmusters zugezählt werden. Die Menge des trocknen, nicht geglühten Zements im feuchten Calorimetermuster wird aus den Glühbestimmungen von entsprechenden, trocknen und teilweise hydratisierten Zementen berechnet. Diese Menge braucht man als Divisor an Stelle des wirklichen Gewichtes des Calorimetermusters zur Berechnung der Lösungswärme der teilweise hydratisierten Zemente aus der Gesamtlösungswärme, wie sie in der Prüfung bestimmt wurde. Die Lösungswärme des Zements wird dann erhalten durch Abziehen der Lösungswärme des teilweise hydratisierten Zements von der Lösungswärme des ursprünglichen Zements. — Es wurden Vergleichsbestimmungen mit einem „National Bureau of Standards isothermal calorimeter" ausgeführt. Aus den im Original einzusehenden Tabellen geht hervor, daß Abweichungen von $\pm$ 0,9 Cal bei Zementen mit 50 bis 107 Cal *g* beobachtet wurden, was als gute Übereinstimmung zu betrachten ist.

Thermische Charakteristiken der Zemente bespricht E. Marcotte[1]). Das Diagramm der Temperaturen während des Erstarrens einer bestimmten Menge Zementbrei als Funktion der Zeit ist eine Charakteristik, deren Gestalt die Art des Zements erkennen läßt und demgemäß eine genügend genaue Vorstellung von seiner chemischen Zu-

[1]) Chim. et Ind. **31**, 1291 (1934).

sammensetzung gibt. Das Diagramm läßt mit Schärfe den Beginn und, allerdings weniger genau, das Ende des Abbindens bestimmen; auf alle Fälle ist diese Bestimmung genauer als die mit der Vidatschen Nadel. Es besteht eine bemerkenswerte Beziehung zwischen der Fläche, die von den Kurven der Diagramme eingeschlossen wird, und den mechanischen Eigenschaften der Zementmörtel, so daß aus den Diagrammen leicht diese Eigenschaften ohne mechanische Prüfungen abgelesen werden können unter der Voraussetzung, daß man vorher genügend Erfahrungen im Bestimmen des mechanischen Wärmeäquivalents verschiedener Zemente gesammelt hat. Die Abhandlung des Verfassers enthält zahlreiche Angaben über die chemische Zusammensetzung alter und neuerer Zementsorten und über die Rolle, die Eisen und Kieselsäure bei der Beschleunigung oder Verlangsamung des Abbindeprozesses spielen. Ferner wird die Apparatur zur Verfolgung der Temperaturvorgänge beschrieben, die im wesentlichen aus einer einem Calorimeter nachgebildeten Isolierkammer zur Aufnahme eines Gefäßes mit der zu untersuchenden Zementprobe nebst Registrierthermometer besteht. Zahlreiche mit diesem Apparat erhaltene Diagramme, ihre Kontrolle, Fehlerquellen, Richtigstellung, Auswertung und die daraus gezogenen Erkenntnisse über den Einfluß der Anfangstemperatur der Materialien auf die Abbindezeit und die damit erzielte mechanische Widerstandsfähigkeit werden wiedergegeben. Weiter wird über die Berechnung der in den großen gemauerten Massen entwickelten Wärmemengen auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Zemente berichtet. Die ersten Erfahrungen haben gezeigt, daß die Wärmeentwicklung von großer Wichtigkeit besonders für die ersten Stunden und Tage ist, und daß es nötig ist, die Beobachtungen darüber hinaus lange auszudehnen.

Die Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Zement und Zuschlägen in altem Zementmörtel und Beton bespricht R. Scheibe[1]). Bei der nachträglichen Bestimmung dieser Verhältnisse in erhärtetem Material sind folgende Fälle zu unterscheiden: Fall I: Es sind Proben des verwendeten Zements und der Zuschlagstoffe vorhanden. Fall II: Es ist nur eine Probe der verwendeten Zuschlagstoffe vorhanden. Fall III: Es ist nur eine Probe des verwendeten Zements vorhanden. Fall IV: Es sind weder Zement noch Zuschlagstoffe mehr vorhanden. Bei der Herstellung einer Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Materials muß folgendes beachtet werden: Je größer die Korngröße der Zuschlagstoffe ist, desto mehr Material ist zu verarbeiten und desto sorgfältiger hat man vorzugehen. Für Zementmörtel genügt es, wenn von drei Stellen des zu untersuchenden Körpers je 100—120 *g* schwere Brocken genommen und in einem geräumigen Porzellanmörser aufs feinste zerrieben werden; davon gelangen etwa 10—20 *g* zur Analyse. Bei Bestimmung von Beton wird gleichartig vorgegangen, nur müssen mit wachsender Korngröße der Zuschlagstoffe größere Mengen mit Hammer und Meißel zerkleinert und alle erfaßbaren Steine von anhaftendem Zement abgesondert und für sich gewogen werden. Der zurückbleibende

[1]) Zement **24**, 473 (1935).

zementreiche Rest wird ebenfalls gewogen und im Porzellanmörser aufs feinste gemahlen. Davon gelangen 15—20 *g* zur Analyse, wobei der zu dieser Menge gehörige errechnete Anteil an Steinen bei der späteren Berechnung berücksichtigt werden muß. Der lufttrocken abgewogene zementhaltige Sand wird zuerst geglüht und der Glührückstand gewogen. Letzterer wird nun in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert (Blaubandfilter) und der in Gelform abgeschiedene Teil der Kieselsäure mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Nach sorgfältigem Auswaschen auf dem Filter wird der unlösliche Rückstand getrocknet, geglüht und gewogen. Man erhält so die Menge der löslichen und unlöslichen Bestandteile des Glührückstandes. Im Filtrat bestimmt man die Kieselsäure in üblicher Weise; beträgt die Kieselsäuremenge über 300—400 *mg*, so wird sie besser in einer besonderen Probe von 2—3 *g* bestimmt. In gleicher Weise werden bei lufttrocken abgewogenen Proben des Zements einerseits und der Zuschlagstoffe andererseits, falls dieselben noch vorhanden sind, Glühverlust, lösliche und unlösliche Bestandteile und lösliche Kieselsäure bestimmt. Bei Untersuchung einer noch vorhandenen Zementprobe ist zu bemerken, daß man sich davon unterrichten muß, wie der Zement in der mehr oder weniger langen Zwischenzeit aufbewahrt worden ist. Falls hierbei mit einer Feuchtigkeits- oder Kohlensäureaufnahme bei unsachgemäßer Aufbewahrung zu rechnen ist, muß versucht werden, die Analysendaten des Zements im Zustand seiner Verwendung zu erhalten. Ist das unmöglich, so sind die später ermittelten Werte der Zusammensetzung mit Vorsicht aufzunehmen. Bei den Zuschlagstoffen ist darauf zu achten, daß sie keine lösliche Kieselsäure enthalten dürfen und daß nur diejenigen Korngrößen zur Bestimmung gelangen, die kleiner sind als diejenigen Korngrößen, die bei der Zerkleinerung des Betons vom anhaftenden Zement abgesondert wurden. Einen Fehler vermeidet man hier nur durch sorgfältige Zerkleinerung der gesamten entnommenen Betonbrocken und der gesamten größeren Probe der Zuschlagstoffe, was allerdings sehr mühevoll ist. — Aus den erhaltenen Werten leiten sich folgende Formeln für Zuschlagstoffe und Zement im Zustand der Verwendung ab:

$$\text{I Sand} = \left(\text{Glührückstand} - \frac{\text{SiO}_2\,(100 - \text{Zementglühverlust in \%})}{\text{SiO}_2\text{-Gehalt des Zements in \%}}\right)$$

oder

$$\text{II Sand} = (\text{Unlösliches} - \text{Zementunlösliches}) \times \left(\frac{100}{100 - (\text{Sandglühverlust} + \text{Sandlösliches in \%})}\right)$$

$$\text{I Zement} = \left(\text{Lösliches} - \text{Sand} \,.\, \frac{\text{Sandlösliches in \%}}{100}\right) \times \left(\frac{100}{100 - (\text{Zementglühverlust} + \text{Zementunlösliches in \%})}\right)$$

oder

$$\text{II Zement} = \frac{\text{SiO}_2 \,.\, 100}{\text{SiO}_2\text{-Gehalt des Zements in \%}}.$$

Durch Division der so gefundenen Sandmenge, vermehrt um die dazu gehörige Menge an Steinen, durch die Zementmenge erhält man dann das Mischungsverhältnis in Gewichtsprozenten. — Der Verfasser erörtert nun die Anwendung dieser Formeln auf die vier zu Beginn genannten Fälle und erklärt sie durch Beispiele, wobei auch die Möglichkeit erwähnt wird, daß kein normaler, sondern zu lange gelagerter Portlandzement oder ein Zementkalk oder hydraulischer Kalk Verwendung gefunden haben könnte. In solchem Falle ist dann die Bestimmung der Zementmenge und somit des Mischungsverhältnisses nur in sehr weiten Grenzen möglich. Zum Schluß wird noch bemerkt, daß es ratsam ist, den Glühverlust stets für sich allein in einer besonderen Probe zu bestimmen, da die Kieselsäure der Zuschlagstoffe durch das Glühen teilweise aufgeschlossen werden kann, wodurch der Faktor „Unlösliches" natürlich geändert wird.

Untersuchungen über Methoden zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses in getraßten Zementen hat A. Steopoe[1]) angestellt unter Verwendung von vier Traßsorten verschiedener chemischer Zusammensetzung aus Slanic, Dej, Segni und dem Nettetal; davon wurde je 1 Teil mit 2 Gewichtsteilen Zement gemischt. An diesen Mischzementen wurden fünf Verfahren zur Bestimmung des Traßgehaltes auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Die besten Ergebnisse liefert die Lösung der Mischzemente in kalter 3%iger Salzsäure ohne jede Nachbehandlung des Rückstandes mit Alkalien. Dabei bleibt ein kleiner Teil der Zementkieselsäure ungelöst, dafür geht aber etwas Kieselsäure aus dem Traß in Lösung. Aus der gefundenen Menge von löslicher Kieselsäure wird dann die Menge Portlandzement berechnet unter der Annahme, daß dieser z. B. 20% SiO_2 enthält. Als weitere, nicht so günstige Verfahren werden durch kritische Untersuchung ausgeschieden: Die Bestimmung des Traßgehaltes durch Angabe des Glühverlustes, des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes, des Gehaltes an Ätzkalk und der Gesamtalkalinität des Mischzements.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der rationellen Zusammensetzung des Portlandzements beschreibt V. di Salvo Sardofontana[2]). Nach Michele la Cavera lassen sich aus der prozentualen Analyse die Komponenten von Portlandzement errechnen. Zuerst wird aus dem Prozentgehalt an Magnesiumoxyd die als $2MgO . SiO_2$ gebundene Menge SiO_2 stöchiometrisch berechnet und diese von der Gesamtkieselsäure abgezogen. Dasselbe geschieht bezüglich des als $2CaO . Fe_2O_3$ und als $2CaO . Al_2O_3$ (getrennt berechnet) gebundenen Calciumoxyds. Aus den verbleibenden restlichen prozentualen Mengen von SiO_2(s) und CaO(c) ergaben sich die als $2CaO . SiO_2$, bezw. $3CaO . SiO_2$ gebundenen SiO_2-Mengen x, bezw. y aus den einfachen Gleichungen:

$$1.\ x + y = s, \qquad 2.\ 1{,}87 + x\ .\ 2{,}80\ y = c$$

sowie die entsprechenden CaO-Mengen zu 1,87 x und 2,80 y. Damit sind alle zur Berechnung der Komponenten erforderlichen Zahlen gegeben.

[1]) Ciment si Beton **3**, 61 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2720 (1935). — [2]) Cemento **6**, 295 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 612 (1935).

Eine beschleunigte Methode zur Prüfung von Portlandzement teilt I. W. Schpakow[1]) mit. Zur schnellen Ermittlung der Zug- und Druckfestigkeitswerte, wie sie Zement 1:3 nach 28 Tagen aufweist, schlägt der Verfasser folgendes Verfahren vor: Aus reinem Zement (ohne Sand) werden in Metallformen Stäbe von 1,5 × 1,5 × 22 *cm* geformt und in der geschlossenen Form 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wird die Form in einen geschlossenen Behälter, der Wasser enthält, getan und der Behälter in 1 Stde. von Zimmertemperatur auf Kochhitze gebracht. Im Wasserdampf bleibt die Form 4 Stdn., worauf man den Behälter in etwa 2 Stdn. abkühlen läßt. Sodann werden die Stäbe auf Biegefestigkeit geprüft. Durch Vergleich zahlreicher Zementproben hat sich gezeigt, daß die auf diese Weise für die Biegefestigkeit gewonnenen Zahlen $^1/_4$ der Druckfestigkeitswerte und das 3fache der Zugfestigkeitswerte des gleichen Zements 1:3 nach 28 Tagen betragen. Die Abweichungen betragen für die Druckfestigkeit nicht mehr als 10–15%, für die Zugfestigkeit 15 bis 18% im Höchstfalle.

Prüfung, Auswahl und Abnahme der Zemente für den Straßenbau erörtert O. Graf[2]) und gibt Vorschriften über die Messung folgender Eigenschaften an, die für den Straßenbau wichtig sind: Druckfestigkeit: 450 *kg/qcm* Normendruckfestigkeit, 275 *kg/qcm* nach neuem Verfahren. Die Biegefestigkeitsbestimmung, wie sie vom Verfasser[3]) und Haegermann[4]) beschrieben ist, soll nach kombinierter Lagerung im Alter von 28 Tagen 51—96, im Mittel 71 *kg/qcm* betragen. Schwinden und Quellen sind wie folgt zu prüfen: Prismen von 4 × 4 × 16 *cm* aus 1 Gewichtsteil Zement und 3 Gewichtsteilen gemischtkörnigem Sand (nach Haegermann a. a. O.), erhalten an den Stirnflächen Zäpfchen aus nichtrostendem Stahl 10 *mm* tief eingesetzt, deren Durchmesser mindestens 5 *mm* beträgt und die am freien Ende kugelig bearbeitet und poliert sind. Die Prismen lagern 1 Tag in feuchter Luft bei 17—20° C, dann 6 Tage unter Wasser bei 17—20° C, hierauf in luftdicht verschlossenem Blechbehälter, der zur Beseitigung der Feuchtigkeit eine Schale mit Schwefelsäure enthält. Der Rauminhalt des Behälters für drei Prismen beträgt rund 5 *cdm* mit 0,5 *cdm* Schwefelsäure (D 1,33) bei rund 15 × 21 *cm* freier Oberfläche. Die Säure wird nach jedem Öffnen des Behälters (nach 28, 56 und 90 Tagen) erneuert. Das Schwinden nach diesem Verfahren betrug:

	A	B	C
Nach 28 Tagen für Zement	0,34	0,24	0,43 *mm/m*
Beim Liegen an der Luft nach 28 Tagen . .	0,42	0,29	0,47 *mm/m*

Die Neigung zur Rißbildung wurde geprüft, indem man in die Mörtelprobe ein Metallrohr mit Außengewinde einsetzte, welches das Schwinden hindert und durch die dadurch entstehende Spannung zu Rißbildung führen könnte. So entstanden in einer Probe, die ohne Eisenkern die

[1]) Zement (russ.) **2**, Nr. 5, 16 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3973 (1935). — [2]) Beton u. Eisen **34**, 89 (1935). — [3]) Tonind. Ztg. **51**, 1564 (1927). — [4]) Protokoll über die Tagung des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten 1929, S. 35.

	feines Material	grobes Material
Schwindmaße	0,62	0,56 *mm/m*
zeigte, die ersten Risse nach .	15	21 Tagen.

Eine Kontrollmethode für Puzzolanzemente beschreibt G. Malquori[1]): Nach kritischer Übersicht über die bisher benutzten Methoden wird für die Untersuchung folgendes Verfahren vorgeschlagen: 1 *g* wird fein gemahlen, durch ein Sieb mit 4900 Maschen je *qcm* gesiebt und im Porzellantiegel mit 20 *ccm* Salzsäure (1:1) versetzt; nun wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und die gleiche Behandlung wiederholt. Den Rückstand nimmt man mit 100 *ccm* Salzsäure (1:3) auf, filtriert nach kurzem Erhitzen, wäscht sorgfältig, gibt dann in kleinen Portionen 100 *ccm* siedende 5%ige Natronlauge hinzu, wäscht bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinreaktion, glüht und wägt. Als oberen Grenzwert für den hierbei verbleibenden Rückstand kann man bei Puzzolanerden 14% annehmen, wenn man das Verhältnis $\frac{(SiO_2 + Al_2O_3)}{CaO} = 1$ für den Zement zugrunde legt.

Eine Methode zur Bewertung des Zements in hydraulischen Baustoffen bespricht P. J. Corriquiriborde[2]). Nach einer kritischen Übersicht über die auf die Bestimmung von Kieselsäure oder Calciumoxyd gegründeten Verfahren zur Bewertung von Wassermörteln wird folgende Methode vorgeschlagen: An einer feingepulverten Probe (Sieb mit 177 μ Maschenweite) von 2 *g* wird der Glühverlust bei 20 min langem Erhitzen auf 950—1000° C bestimmt. Eine andere Probe von 5—10 *g* wird auf Kohlendioxydgehalt untersucht; ferner scheidet man aus 1 *g* Zement oder der äquivalenten Menge Mörtel nach den üblichen Methoden Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde ab, fällt das Calcium als Oxalat, löst dieses in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt in einem Teil dieser Lösung das Calcium volumetrisch. Der Kohlendioxydgehalt, auf trocknen Mörtel berechnet, soll bei einem Mischungsverhältnis von 1:5 und weniger 1,5% nicht wesentlich übersteigen, andernfalls ist eine Korrektur durch Zugabe von Ätzkalk erforderlich.

Eine Schnellbestimmung der Festigkeit von Zementen gegenüber salzhaltigen Wässern wird von W. W. Kind[3]) mitgeteilt: Schlacken- und Puzzolanzemente sind gegenüber Glaubersalz und Gipslösungen bei normaler Temperatur sehr widerstandsfähig, da die Lösungen nicht in die Poren eindringen und der Angriff nur durch Zerstörung der äußeren Schichten erfolgt. Der Verfasser hat gefunden, daß sich die Einwirkung beschleunigen läßt, wenn die Zemente nicht wie üblich mit normalem Sand 1:3 angesetzt werden, sondern wenn man ihre Struktur durch Anwendung von Sand geeigneter Körnung auflockert. Bei Verwendung von Sand von kugeliger Körnerform und möglichst einheitlicher Korngröße (zwischen 144 und 256 Maschen) im Mischungs-

[1]) Ric. Sci. Progresso tecn. Econ. naz. **2** (5), 140 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 460 (1935). [2]) Rev. Fac. Cienc. quim., La Plata **9**, 69 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 574 (1935). [3]) Zement (russ.) **2**, Nr. 7, 18 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1422 (1935).

verhältnis 1 : 3,5 erfolgt daher ein erheblich schnellerer Angriff. In 10%iger Glaubersalzlösung, bezw. gesättigter Gipslösung ist schon nach 2 bis 3 Monaten Lagerung bei normaler Temperatur der Angriff so weit vorgeschritten, daß sich aus den Messungsergebnissen sichere Schlußfolgerungen auf das praktische Verhalten der Zemente gegenüber salzhaltigen Wässern ziehen lassen. K. Fresenius.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Dinasgegenständen geben A. N. Schtschukarew und W. D. Ziegler[1]) an. An einer Mohr-Westphalschen Waage ersetzt man den Tauchkörper durch einen kleinen, an einem dünnen Draht aufgehängten Glasbecher. Sein Mindergewicht gegenüber dem Tauchkörper wird durch Anbringen eines zusätzlichen Gewichtes in der Weise kompensiert, daß dieses in ein abnehmbares Gewichtsstück von genau 5 *g*, sowie in das restliche, zur Erzielung des Gleichgewichts nötige Gewicht, das fest an der Waage verbleibt, zerlegt wird. Nach Abnahme des 5 *g*-Gewichts wird von der gepulverten Dinasprobe so viel in den Glasbecher eingefüllt, daß wieder Gleichgewicht erreicht ist. Sodann wird das Pulver mit Xylol verrührt, bis alle Luft verdrängt ist. Nachdem sich das Pulver zu Boden gesetzt hat, wird der Glasbecher in ein Gefäß mit Xylol getaucht und der Auftrieb durch Auflegen von Reitern wie üblich kompensiert. In der Gleichgewichtslage müssen die Flüssigkeitsspiegel im Becher und im äußeren Gefäß übereinstimmen. Die Dichte der Probe errechnet sich nach der Formel $D = \frac{5\,\gamma}{g - s}$, in der γ die Dichte des Xylols, g der Gewichtsverlust des Bechers samt Probe, s der Gewichtsverlust des Bechers allein ist. Dauer einer Bestimmung etwa 15—20 min. K. Fresenius.

---

[1]) Feuerfeste Materialien (russ.) **2**, Nr. 8, 20 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 574 (1935).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 109. Band.

Namenverzeichnis.

Adair, F. E. und Bagg, H. J. Behandlung von Krebs mit Senfgas 107.

Mc Adam, D. L. Bestimmung der Weiße von Papier 283.

Aguado, A. siehe del Fresno, C.

Ahlquist, H. Bestimmung des Holzschliffgehaltes in Papier 293.

Aiyar, S. S. und Krishnan, P. S. Bestimmung von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Propylalkohol nebeneinander 143.

Allinne, M. Bestimmung von reduzierendem Zucker in Schokoladen 149.

Alten, F., Wandrowsky, B. und Hille, E. Bestimmung von Nitrat in Pflanzen und Böden 81, 91.

Alvárez, N. Darstellung von Schwefelwasserstoffgas 186.

Anderson, H. Analyse von Nitrocelluloselacken 377.

Angla, B. Verwendung von Olivenöl als Schmieröl für Motoren 152.

D' Ans, J. Bestimmung von Kalium in Mischdüngern 158. — Verhalten von Glycerin bei der Oxydation von Leinöl 251.

Ant-Wuorinen, Olli. Nachweis von Saccharin und Dulcin im Bier 62.

Aoe, I. siehe Minatoya, S.

Apte, K. R. siehe Rane, M. B.

Arcadi, V. G. siehe Sowa, F. J.

Archangelskaja, M. I. siehe Stuber, E. J.

Archibald, E. H. und Hooley, J. G. Neufestsetzung des Atomgewichts von Rubidium 36.

Armeanu, V. siehe Spacu, G.

Arragon, Ch. Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren 168.

Aston, F. W. Atomgewicht von Wasserstoff 39.

Ato, S. Trennung des Galliums von Indium, Thallium und Eisen 39. — Extraktion von Indiumchlorid mit Äther 43.

Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. Änderung der Atomgewichte einiger Elemente 35.

Augusti, S. Entfernung der Phosphat-, Oxalat-, Fluor-, Silicat- und Fluorsilicat-Ionen aus der III. Gruppe der Kationen 343.

Babko, A. K. Eigenschaften des Tonerde-Alizarinlacks 120.

Babler, B. J. siehe Hurd, L. C.

Bach, H. Ermittlung der Riechschwelle für Schwefelwasserstoff in 1 *cbm* Luft 243.

Bachler, Fr. R. Untersuchung von Zuckerprodukten 229.

Baerts, F. und Delvaux, P. Bestimmung von Amiden 231.

Baeyer, A. und Villiger, V. Bestimmung von aktivem Sauerstoff 261.

Bagg, H. J. siehe Adair, F. E.

Baggesgaard-Rasmussen, H. und Reimers, F. Einfluß eines alkoholischen Mediums auf Säure-Basen-Titrationen 117.

Mc Bain, J. W. und Mc Clatchie, W. L. Donnangleichgewichte 286.

Baker, L. M. siehe Oldham, E. W.

Balch, R. T. siehe Paine, H. S.

Baldeschwieler, E. L., Troeller, W. J. und Morgan, M. D. Die Kauri-Butanolprobe auf Lösungsfähigkeit für Firnis- und Lackverdünnungsmittel 378.

Balls, A. K., Swenson, T. L. und Stuart, L. S. Bestimmung der Proteinasewirkung von Papainproben 151.

Bancroft, W. D. Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von Fasern vom p_H-Wert der Lösung 237.
Barbehenn, H. E. siehe Hardman, A. F.
Baril, R. Bestimmung von Mangan im Trink- und Nutzwasser 368.
Barkworth, H. Bedeutung des Milchagars bei der Untersuchung von roher und pasteurisierter Milch 358.
Barsutzkaja, Sarra siehe Glassmann, B.
Bassani, B. siehe Roncato, A.
Batuecas, T. Bestimmung des Atomgewichts von Kohlenstoff 36.
Baumbach, H. L. siehe Crowell, W. R.
Baxter, G. P. und Hale, A. H. Bestimmung des Atomgewichts von Kohlenstoff 35.
Beard, L. C., Shipp, W. L. und Spelshouse, W. E. n-Heptan und Toluol als Lösungsmittel für Firnisse 380.
Beck, A. siehe Mayrhofer, A.
Behr, M. A. Bestimmung von Kobalt in Stählen 127.
Behre, A. Kurzgefaßtes Handbuch der Lebensmittelkontrolle. Teil III. 1. Ergänzungsband 211.
Benedetti-Pichler, A. A. und Rachele, J. A. Fraktionierte Destillation von wenigen *cmm* Flüssigkeit zur Trennung von Elementen 184.
Berenblum, I. Behandlung von Krebs mit Senfgas 107.
Berg, Richard und Fahrenkamp, E. S. Spezifische Bestimmung und Trennung des Thalliums mit Thionalid 305. — Analytische Anwendung von Thionalid 315.
Berg, Richard, Fahrenkamp, E. S. und Roebling, W. Bestimmung von Arsen mit Thionalid 306. Verwendung von Thionalid in der quantitativen Analyse 315.
Berg, Richard und Roebling, W. Analytische Anwendung von Thionalid 305.
Berge, R. und Patzsch, H. Nachweis von Thallium in organischen Substanzen 47.
Berk, A. A. und Roller, P. S. Bestimmung von Alkalien in Portlandzement 453.
Best, H. siehe Meyer, R. J.
Biddle, S. B. und Kelly, J. W. Lösungswärmemethode in der Calorimetrie 455.
Biffen, F. M. siehe Hosking, H. J.
Biffen, F. M. und Snell, F. D. Eigenschaften von handelsüblichen sulfurierten Alkoholen 147.
Birtwell, C., Clibbens, D. A. und Ridge, B. P. Färben von Nitrocellulose in gepufferten Lösungen 237.
Bischof, Fr. siehe Stahl, L.
Blasdale, W. C. und Parle, W. C. Bestimmung von Wismut 347.
Blood, I. W. und Rowlands, A. Chlorgehalt von Milch als Anzeichen von Mastitis 357.
Bobrański, B. Über einige Verbesserungen in der Apparatur für die Zentigramm-Elementaranalyse 338. — Apparat zur Absorption von Kohlensäure 338.
Bobrański, B. und Sucharda, E. Zentigramm-Elementaranalyse 338, 340.
Böttcher, G. Über den Schwefelwasserstoff-Gehalt von städtischem Abwasser 241, 243.
Böttger, St. siehe Spengler, O.
Bolotnikow, W. und Gurowa, W. Bestimmung von Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk 71.
Bose, A. C. Arsenikgehalt von indischen Lebensmitteln 214.
Boye, E. Praktische Anwendungsgebiete der Kolloide in der Medizin 302.
Branchen, L. E. siehe Nadeau, G. F.
Brard, D. Oxydation von Chrom^{III} zu Chrom^{IV} 436.
Breitwieser, K. siehe Strohecker, R.
Brennecke, Erna. Neuere maßanalytische Methoden, 2. Auflage 182.
Briau, A. siehe Terlet, H.
Bridges, R. W. siehe Churchill, H. V.
Bright, T. B. Prüfung von Cellulosefasern mit Hilfe von Kongorot 236.
Brioux, Ch. und Jonis, E. Untersuchung des Einflusses des Reifungsgrades der Käse und der Höhe des Fettgehaltes 64.
Britton, H. T. S. Trennung von Aluminium und Beryllium 348.

Brodski, D. A. siehe Rakusin, M. A.
Brönstedt, J. H., Kilpatrick, Mary und Kilpatrick jun., M. Reaktionsmöglichkeiten von Äthylenoxyd in wäßriger Lösung 167.
Bruce, F. Bestimmung von Citrat 131.
Bruce, W. F. Analyse kleiner Gasmengen aus Bakterienkulturmedien 192.
Bruhns, G. Bestimmung von Fructose, Glucose, Invertzucker mit Müllerscher Lösung 224.
Buch, K. Bestimmung des Ammoniumgehaltes im Meerwasser 8.
Budkewitsch, A. A. siehe Tananajew, N. A.
Bürgin, E. und Streuli, M. Bestimmungsmethoden für Coffein und wäßrigen Extrakt in coffeinfreiem und coffeinhaltigem Kaffee 447.
Büttner, G. Überwachung des Verkehrs mit Honig und Kunsthonig 63.
Bukowski, R. Bestimmung des freien Kalks in Portlandzementklinkern und gemahlenem Zement 450. — Siehe auch Schläpfer, P.
Buogo, G. Polarimetrische Bestimmung von Glucose in Sirupen 220.
Burr, A., Schlag, H. und Kollstede, E. Refraktion des Chlorcalciumserums und Gefrierpunktserniedrigung von Milch mehrerer Herden während eines Jahres 363.
Burriel, F. Titration von Bromid 120. — Siehe auch Sierra, F.
Bursuk, J. und Zanko, A. M. Titration von Sulfid-, Chlorid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander 113.
Buruianä, L. Eine Methode zur Bestimmung von β, β'-Dichlordiäthylsulfid 107. — Nachweis und Bestimmung von Urin in Milch 367.
Buruianä, L. und Stirbu, Th. Untersuchung über die hypoglykämisierende Eigenschaft von β, β'-Dichlordiäthylsulfid 108.
Butkewitsch, W. Bestimmung der Oxalsäure 133.

Caeser. Analyse von Chromerzen 437.
del Campo, A. und Sierra, F. Maßanalytische Bestimmung von Wolfram mit fluorescierenden Indikatoren 279.
Cantieni, R. Zersetzung von Fructose im Quarzlicht bei Gegenwart von Pyridin 148.
Carson, F. T. Leimungsprüfung von Papier 291.
Case, A. E. und Price, W. J. Einstellung von Fehlingscher Lösung 225.
Castiglioni, A. Bestimmung der 2-Phenyl-4-Chinolincarbonsäure (Atophan) in Gegenwart von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure 134. — Colorimetrische Bestimmung von Zucker 231.
Cervinka, J. Nachweis von Magnesium mit 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon 435.
Chandlee, G. C. siehe Kieft, L.
Chang, M. Ch. und Kao, C. H. Identifizierung von Alkoholen mit 2, 4, 6-Trinitrobenzoylchlorid 136.
Chang, T. L. siehe Kao, C. H.
Chase, W. D. siehe Jackson, R. F.
Chelle, L. Nachweis von Brom 350.
Chen, P. Identifizierung von Aldehyden und Ketonen mit p-Nitrobenzhydrazid 135.
Cheraskowa, Eugenie und Weisbruth, L. Bestimmung von Selen und Schwefel in Vulkanisaten 73.
v. Cholnoky, L. siehe Zechmeister, L.
Christensen, L. M. und Fulmer, E. I. Analyse von n-Butanol, Aceton und Äthylalkohol in wäßriger Lösung 141.
Christol, P. und Fourcade, J. Analyse von Mischungen von Kalkalaun und Calciumcarbonat 435.
Churchill, H. V., Bridges, R. W. und Miller, A. L. Bestimmung von Natrium in geglühtem Aluminiumoxyd oder in feuerfesten Massen 272.
Cichocki, T. Bestimmung von Chrom und Nickel neben Mangan in Eisenlegierungen 440.
Cimerman, Ch. siehe Wenger, P.
Clark, A. R. Flammenfärbungen an gekühlten Reagensgläsern 431.
Clark, A. W. und Willits, C. O. Nachweis von Kalium 117.
Clarke, B. L. und Hermance, H. W. Mikrodestillationsapparat 185. — Apparate und Methoden zum Arbeiten mit kleinen Flüssigkeits- und Fällungsmengen 186.
Clarke, S. G. Bestimmung der Dicke von Zinnüberzügen auf Stahl 300.
Mc Clatchie, W. L. siehe Mc Bain, J. W.

Clavera, J. M. und Moreno-Martin, F. Mikrobestimmung von Fett in Frauenmilch 364.
Clayton, J. S. und Larmour, R. K. Farbprobe auf Cumarin und Melilotsäure in Melilotusarten 217.
Clément, L., Rivière, G. und Honnelaitre, A. Prüfung von mit Acetylcelluloselacken bedeckter Leinwand 380.
De Clerck, J. Bitterkeit des Bieres und Bitterkraft von Hopfen 61. — Siehe auch Tombeur, F.
Clibbens, D. A. siehe Birtwell, C.
Clifford, P. A. siehe Wichmann, H. J.
Cobb, R. M. Leimungsprüfung von Papier 291.
Cobb, R. M. und Lowe, D. V. Über Leimungsprüfung und Leimungstheorie 291.
Coffey, S. Verhalten von Glycerin bei der Oxydation von Leinöl 251.
Cole, S. W. Bestimmung reduzierender Zucker durch direkte Titration 226.
Coleman, D. A. und Snider, S. R. Bestimmung der Feuchtigkeit von Gerstenmalz 61.
Coleman, W. C. und Mc Crosky, C. R. Bestimmung von Selen in Stahl 352.
Corriquiriborde, P. J. Bewertung des Zements in hydraulischen Baustoffen 463.
Costeanu, N. D. Nachweis und Bestimmung von Gold 122.
Craig, A. und Cudroff, L. Bestimmung von Kobalt in Erzen mit Nitroso-β-naphthol 127.
Craytor, M. W. siehe Oldham, E. W.
Mc Crosky, C. R. siehe Coleman, W. C.
Crowell, W. R. und Baumbach, H. L. Potentiometrische Bestimmung von vierwertigem Osmium 123.
Mc Crumb, F. R. Bestimmung von Chlor im Wasser 369.
Mc Crumb, F. R. und Kenny, W. R. Bestimmung von Chlor im Wasser 369.
Cudroff, L. siehe Craig, A.
Čüta, Fr. Potentiometrische Titration von Thallium 44, 45.
Czensny, R. Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs im Meerwasser unter Verwendung von Strychnin 12.
Danckwortt, P. W. Untersuchung von Tinkturen 301.
Daubner, W. Maßanalytische Bestimmung von Kalium 274.
Davies, J. G. Einfluß der Temperatur auf die Bestimmung der Asche in Rohzucker 218.
Davis, W. A. und Maltby, J. G. Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung von Arsen in organischen und anorganischen Substanzen 303, 304.
Deckert, W. Zur maßanalytischen Äthylenoxydbestimmung 166.
Dědek, J., Grut, E. und Pedersen, V. S. Berechnung des prozentualen Zuckerverlustes in der Melasse 229.
Dehut, V. R. siehe Janssen, G. R.
Delvaux, P. siehe Baerts, F.
Demesse, J. siehe Kling, A.
Demougin, M. Untersuchung des Einflusses von Feuchtigkeit und Calciumcarbonatgehalt auf die Stabilitätsprüfung der Nitrocellulose 281.
Deplanque, R. siehe Lampe, B.
Dereganskaja, A. siehe Ginsburg, S.
Déribéré, M. Prüfung der Kuhmilch im Woodschen Licht 366.
Desgrez, A. und Labat, A. Bestimmung von Senfgas 109.
Dewar, J. und Gardiner, P. A. Trennung von Aluminium und Beryllium 348.
Diener, F. Bestimmung von Magnesiumoxyd in Zementen 453.
Dietrich, K. siehe Freund, H.
Dietrich, K. und Schmitt, Karl. Die photometrische Schnellbestimmung von Kupfer und Nickel in Stählen 25.
Dietzel, A. siehe Hirsch, W.; Wiegand, H.
Ditz, H. und Hellebrand, R. Nachweis von Kobalt neben Eisen 126.
Dobbins, J. T. und Ljung, H. A. Trennungsgang der Anionen 345.
Dolby, R. M. siehe Mc Dowall, F. H.
Dole, M. Atomgewicht von Sauerstoff 38.
Dolinek, A. Konduktometrische Bestimmung der Asche von Dicksaft und Melasse zur Berechnung der Melassemengen 219. — Bestimmung von Invertzucker in Rohzucker 226.

Domogalla, B. P. und Peterson, W. H. Bestimmung stickstoffhaltiger Abbauprodukte des Seewassers 9.
Doubinski, N. M. siehe Stschigol, M. B.
Mc Dowall, F. H. Apparatur zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Milch und Rahm 362.
Mc Dowall, F. H. und Dolby, R. M. Bestimmung von Casein in mit Phenol, Fluorid, Persulfat, Jodat, Perjodat und Wasserstoffperoxyd haltbar gemachter Milch 361.
Mc Dowall, F. H. und Mc Dowell, A. K. R. Bestimmung von Casein in Milch 362.
Mc Dowell, A. K. R. siehe Mc Dowall, F. H.
Drăgulescu, C. siehe Ripan-Tilici, Raluca.
Drews, B. Bestimmung von Schwefeldioxyd in Melassen 230.
Düsing, W. siehe Wolf, L.
Duff, D. C. B. und Holmes, R. Bestimmung von Indol durch Dialyse 138.
v. Dungern, M. und Nelz, G. Bestimmung der Milchgerinnungszeit 356.

Ebe, T. siehe Minatoya, S.
Eckhardt, F. Malzprüfung durch die Schwimmprobe 61.
Eibner, A. und Ried, G. Verhalten von Glycerin bei der Oxydation von Leinöl 251.
Elbel, H. Bestimmung von Alkohol im Blut 303.
Elias, A. Colorimetrische Mikrobestimmung von Natrium 119.
Elphick, B. L. und Mc Mahon, P. R. Bestimmung der Trockensubstanz in Runkelrüben 158.
Elsdon, G. D. und Stubbs, J. R. Berechnung des zugesetzten Wassers aus der Gefrierpunktsbestimmung gewässerter Milch 356.
Englaender, G. siehe Späth, E.
Enzenauer, H. siehe Remy, E.
Erdös, J. Apparat für die katalytische Hydrierung kleiner Substanzmengen 270.
Evans, H. J. Bestimmung des ursprünglichen Gefrierpunktes von saurer Milch 356.
Evans, J. W. siehe Fetzer, W. R.
Fahrenkamp, E. S. Bestimmung von Thallium 306. — Siehe auch Berg, Richard.
Fahrion, W. Untersuchung über den Glyceringehalt von Linoxyn 251.
Fajans, K. Neuere maßanalytische Methoden. 2. Auflage 182.
Faure, A. und Pallu, R. Bestimmung von Coffein in coffeinfreiem Kaffee 148, 149.
Feigl, F. und Rajmann, E. Nachweis kleiner Mengen von Titan und Zirkon 203.
Feißt, W. siehe Roelen, O.
Fenwick, F. siehe Shenk, W. E.
Fetzer, W. R., Evans, J. W. und Longenecker, J. B. Bestimmung von Dextrin, Maltose und Dextrose in Maissirup 223.
Filinow, I. E. und Schatalow, W. P. Bestimmung von Aldehyden und der Kohlensäure 75.
Filz, F. R. Bestimmung gebleichter und ungebleichter Fasern in Zellstoff und Papier 284.
Fink, A. und Gross, Ph. Mikrozelle zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in schwerem Wasser 190.
Fink, H., Stahn, R. und Matthes, A. Reifebestimmung und Ultrafiltration von Viscose 285.
Fischer, Ottmar siehe Schwarz, G.
Fish, F. H. und Smith, J. M. Trennung des Aluminiums von Zink 348.
Flanzy, M. Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol in Flüssigkeiten und Bestimmung geringer Mengen Methylalkohol 143.
Flatt, R. und Vogt, X. Bestimmung von Chrom in Titanoxyd 438.
Fleck, H. R., Greenane, F. J. und Ward, A. M. Bestimmung von o-Oxychinolin 276.
Fleck, H. R. und Ward, A. M. Bestimmung von elementarem Schwefel in Arzneizubereitungen 240.
Fleming, R. S. siehe Thompson, E. C.
Florentin und Munch. Nachweis von bromhaltigen Konservierungsmitteln 217.
Florenzki, K. P. siehe Silbermintz, W. A.

Folley, S. J. und Rowsell, E. A. Vortrieb für Quecksilberpuffer-Mikrobüretten 187.

Foschini, A. Qualitative Untersuchung auf Säuren in Gegenwart von Thiosulfaten 246.

Fourcade, J. siehe Christol, P.

Fourment, P. und Roques, H. Erkennung von Vanillin und Lignin 135.

Frangopol, C. Mikronachweis von Metall-Ionen mit Pikrinsäure 197.

Fremery, W. siehe Willstätter, R.

French, M. H. und Raymond, W. D. Konstanten von Milch- und Butterfett im Tanganyika-Gebiet 366.

Fresenius, L. Bestimmung von Metallen in Mineralwässern 232.

del Fresno, C. und Aguado, A. Bromopotentiometrische Titration von Thallium mit Chloramin 334.

del Fresno, C. und Valdés, L. Potentiometrische Titration von Thallium 335.

Freund, H., Dietrich, K. und Schmitt, Karl. Untersuchung von Stahl 29.

Freytag, H. Der Schwefelnachweis in organischen Verbindungen. Darstellung des hierzu benötigten Reagenses 93. — Herstellung von 2-Benzylpyridin zum Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen 94. — Verhalten von 2-Benzylpyridin bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen 94.

Friedrich, A. und Rapoport, S. Elektrolytische Bestimmung von Silber 208.

Friedrich, W. siehe Meyer, Julius.

Fritz, H. Elektro-Tüpfelanalyse 199.

Frolow, J. D. siehe Tananajew, N. A.

Fuchs, W. Bestimmung von Formaldehyd 396.

Fulmer, E. I. siehe Christensen, L. M.

Furman, N. H. Neuere maßanalytische Methoden. 2. Auflage 182. — Siehe auch Yablick, M.

Gabrielsen, E. K. siehe Treschow, C.

Gamble, C. A. siehe Zerban, F. W.

Gaptschenko, M. W. Mikrobestimmung von Blei 206. — Mikrobestimmung von Blei in Konservenbüchsen-Verzinnungen 370.

Gardiner, P. A. siehe Dewar, J.

Garner, C. S. siehe Swift, E. H.

Gatterer, A. und Junkes, J. Atlas der Restlinien von 30 Elementen 341.

Gebauer-Fuelnegg, E. siehe Williams, F. E.

Gelin, E. siehe Kling, A.

Gerin, C. Chemisch-toxikologischer Nachweis der Blausäure 303.

Gessner, Fr. Bestimmung der Nitratkonzentration im Meer- und Süßwasser 11.

Getz, A. siehe Smith, G. Fr.

Ghimicescu, G. siehe Şumuleanu, C.

Gilchrist, R. und Wichers, E. Untersuchung von Platinmetallen 123.

Ginsburg, S. und Dereganskaja, A. Bestimmung von Captax in Gummigemischen 74.

Ginsburg, S. und Pringsheim, H. Entfernung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang durch kolloides, gealtertes Ferrihydroxyd 204.

Giorgio, C. Bestimmung reduzierender Zucker 225.

Giuliani, G. Bildung von goldhaltigem Pyrrolschwarz 202.

Glassmann, B. und Barsutzkaja, Sarra. Beiträge zur Kenntnis des Linoxyns und zur Frage der Beeinflussung des Glycerinradikals durch die Oxydation des Leinöls zum Linoxyn. 3. Mitteilung 251.

Götz, A. Farbbestimmung von Bierwürzen 60.

Goldberg, A. M. Bestimmung des Caloriengehaltes und der chemischen Zusammensetzung von Mittagessen 446.

Goldenberg, L. A. Bestimmung von freiem Chlor in gechlortem Wasser 369.

Goldsmid, P. siehe Vidal, L.

Gollnow, G. Wichtige Apparate zur Zuckerfabrikation 223.

Goodwin, L. F. Bestimmung von Aceton 142.

Gordon, N. E. siehe Pitzer, E. C.

Gore, H. C. Bestimmung der Zuckerbildung von Mehlen 221.
Gracko, I. siehe Ofner, R.
Graf, O. Prüfung, Auswahl und Abnahme der Zemente für den Straßenbau 462. — Bestimmung der Biegefestigkeit von Zementen 462.
Grand, L. siehe Pelet, L.
Graumann, E. siehe Schmidt, Erich.
Greenane, F. J. siehe Fleck, H. R.
Greenberg, D. M. und Greenberg, M. M. Ultrafiltration von Viscose 287.
Greenberg, M. M. siehe Greenberg, D. M.
Greene, C. H. Verhalten von Magnesium-Uranylacetat gegenüber Natrium- und Kaliumsalzlösungen 271. — Trennung der Erdalkalien und Alkalien 424.
Greenspan, J. siehe La Mer, V. K.
Grewe, H. siehe van Royen, H. J.
Griebel, C. Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem Kaffee 447.
Grignard, V., Rivat, G. und Scatchard, G. Bestimmung von Senfgas 109.
Gros, R. Nachweis von Phosphor 441.
Gross, Ph. siehe Fink, A.
Grundmann, W. und Hellmich, Ruth. Potentiometrische Bestimmung von Unterphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure 113.
Grut, E. siehe Dědek, J.
Guarnieri, P. Klärung von Zuckerlösungen 226.
Guillaume, A. und Lefranc, Ch. Über den Gehalt an Coffein in coffeinfreien Kaffeesorten und ihren Wert in der Ernährung 149.
Guillot, P. Prüfung von Papier 290.
Gurowa, W. siehe Bolotnikow, W.
Gussew, N. Jodometrische Bestimmung von Sulfaten in natürlichen Wässern, Bodenauszügen und Schlamm 279. — Volumetrische Bestimmung von Magnesium in natürlichen Wässern 280. — Bestimmung der Härte in natürlichen Wässern 280.

Haarmann, W. siehe Hahn, A.
Hackl, O. Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin 91.
Haddock, L. A. Colorimetrische Bestimmung von Thallium 46.
Haegermann. Bestimmung der Biegefestigkeit von Zementen 462.
Hahn, A. und Haarmann, W. Bestimmung von Fumarsäure in Gegenwart von Bernstein- und l-Äpfelsäure 320.
Hahn, Fr. L. Nachweis von Bromaten 351.
Hahn, Fr. L. und Klockmann, R. Bestimmung des Ausgleichspotentials bei potentiometrischen Titrationen 113.
Hale, A. H. siehe Baxter, G. P.
Haller, R. Färbung von Nitrocellulose mit basischen und sauren Farbstoffen 236.
Halverson, J. O. und Sherwood, F. W. Bestimmung von Glucose 227.
Hamilton, R. H. Bestimmung kleiner Mengen von Jodid in Gegenwart anderer Salze 351.
Hanak, A. Destillierapparate 212.
Hanslitschek, A. Bestimmung des freien Kalks im Portlandzement 449.
Hardman, A. F. und Barbehenn, H. E. Bestimmung von Schwefel im Kautschuk 72.
Harris, J. E. siehe Schumacher, E. E.
Harrisson, J. W. E. Bestimmung der Milchtrockenmasse und der Milchsäure in kondensierter Buttermilch 356.
Harvey, H. W. Hydrochemische Untersuchungen mit Strychnin 11.
Haslam, J. Oxalate von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium 434.
Haun, Fr. Ermittlung des Kakaogehalts im Haferkakao 149.
Hecht, F. und Kroupa, Edith. Bestimmung des Atomgewichts von radiogenem Blei 37.
Hecht, F. und Reissner, R. Bestimmung von Wismut 205.
Hecker, Margarete siehe Schmidt, Erich.
Heim, O. Nachweis von p-Phenylendiamin 59.
Heisenberg, W. Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften 182.
Hellebrand, R. siehe Ditz, H.

Heller, K., Kuhla, G., Machek, F., Köhler, H., Veit, A. und Weilguny, O. Versuche zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern 233.

Heller, K., Kuhla, G., Machek, F., Sack, W., Wahle, W., Weigner, K. und Zellner, G. J. Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern 232.

Hellmich, Ruth siehe Grundmann, W.

Hemmeler, A. Entfernung von Ammoniak und Ammoniumsalzen mit Formol bei der Fällung von Metall-Ionen aus Ammoniak und Ammonsalzen enthaltenden Lösungen 270. — Entfernung von Ammoniak und von Ammoniumsalzen mit Formol in der qualitativen und quantitativen Analyse 344. — Zersetzung komplexer Ammoniakate durch Formol 344.

Hendrixson, W. S. Oxydation von Sulfit mit Jodat 296.

Hermance, H. W. siehe Clarke, B. L.

Hernegger, F. Fluorescenzanalyse von Uran 50.

Hernegger, F. und Karlik, Berta. Fluorescenzanalyse von Uran 50.

Herzog, M. L. Vorrichtung zur gleichzeitigen Befestigung zweier Elektroden bei potentiometrischen Titrationen, p_H-Messungen 114.

Hesse, G. Chromatographische Analyse und ihre Anwendung 48.

Hicks, J. F. G. Reindarstellung von Yttrium 48.

Hill, A. E. und Malisoff, W. M. Kritische Lösungstemperatur von Phenol in reinem Wasser 57.

Hill, L. O. Einstellung von Thiosulfatlösungen gegen Kupfer 278.

Hille, E. siehe Alten, F.

Hirano, Sh. Photometrische Bestimmung von Silber 122.

Hirata, F. Mikroskopische Messung der Viscosität von Flüssigkeiten 188.

Hirsch, W., Wiegand, H. und Dietzel, A. Bestimmung der Oxydationsstufen von Selen in an Eisenoxyd armen Alkali-Kalk-Gläsern 353.

van der Hoek, T. siehe van Nieuwenburg, C. J.

Hönigschmid, O. und Menn, W. Bestimmung des Atomgewichts von Wolfram 39.

Hönigschmid, O. und Schlee, R. Bestimmung des Atomgewichts von Silber und Cadmium 39.

Hönigschmid, O., Wintersberger, K. und Wittner, F. Bestimmung des Atomgewichts von Germanium 39.

Hönigschmid, O. und Wittmann, G. Bestimmung des Atomgewichts von Molybdän 39.

Hönigschmid, O. und Wittner, F. Atomgewicht von Uran 37.

Hoeppner, M. siehe Jungbluth-Ficht, R.

Hoffman, J. I. siehe Lundell, G. E. F.

Hohn, H. Chemische Analysen mit dem Polarographen 181. — Ausführung chemischer Analysen auf polarographischem Weg 266.

Hollely, W. F. Bestimmung von β, β'-Dichlordiäthylsulfid 108.

Hollens, W. R. A. und Spencer, J. F. Elektrometrische Titration von Thallium 110.

Holmes, R. siehe Duff, D. C. B.

Holthaus, C. Bestimmung des Wassers im Teer nach dem Xylolverfahren 156.

Honnelaitre, A. siehe Clément, L.

Hooley, J. G. siehe Archibald, E. H.

Hope, H. B., Ross, M. und Skelly, J. F. Maßanalytische Bestimmung von Indium 42.

Hopkins, B. S. siehe Naeser, C. R.

Hosking, H. J., Snell, F. D. und Biffen, F. M. Bestimmung von Methylsalicylat, Menthol und Campher in Mischungen 381.

Hovorka, V. Reduktion von Selenverbindungen und Trennung von anderen Elementen 176.

Howard, N. J. und Thompson, R. E. Bestimmung von Chlor im Wasser 369.

Huerre, M. R. Jodometrische Bestimmung von Kupfer 278.

Hughes, E. B. siehe Sylvester, N. D.

Hughes, J. S. und Withrow, J. R. Bestimmung von Silber 208.

Hurd, L. C. Verteilung von Rhenium im gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse 52. — Trennung von Molybdän und Rhenium 53.
Hurd, L. C. und Babler, B. J. Colorimetrische Bestimmung von Rhenium 54.
Hynes, W. A. siehe Winkley, J. H.

Ievinš, A. Bestimmung von Calcium als Oxyd 433.
Iha, J. B. Potentiometrische Titration von Kupfer 111. — Siehe auch Prasad, C.
Illingworth, I. W. und Santos, I. A. Löslichkeit von Phosphormolybdaten 270.
Mc Ilroy, R. J. Bestimmung und Verteilung von Kupfer in neuseeländischer Milch 365.
Innes, J. M. Bestimmung der Fumarsäure 106.
Ishimaru, S. Entfernung des Phosphat-Ions aus der Schwefelammoniumgruppe 429, 431. — Bestimmung von Molybdän und Phosphorsäure nebeneinander 443. — Trennung der Metalle von Phosphorsäure 444.
Isrjumow, F. Bestimmung von Kautschuk, Guttapercha, Harzen und unlöslichem Rückstand 76.
Iyer, M. P. V. Bestimmung von Sulfat und Chlorid 120.

Jackson, D. C. Bestimmung der wahren Trockensubstanz von Rohsäften, Füllmassen und Melassen 219.
Jackson, R. F. und Mathews, J. A. Tabellen über die Reduktionswerte von reiner d-Fructose bei verschiedener Zuckerkonzentration und Temperatur 223. — Bestimmung reduzierender Zucker 224.
Jackson, R. F., Mathews, J. A. und Chase, W. D. Hydrolyse der Polysaccharide 223.
Jacobs, P. B. siehe Weihe, D.
Jacobsen, D. H. Aminosäurestickstoff von Rahm und Butter 366.
Jacobsen, J. E. Verwendbarkeit der kremometrischen Probe und der Phosphataseprobe zur Kontrolle der Dauererhitzung von Milch 359.
Jagoda, H. Mikrofiltrationsapparat 187.
Jahoda, F. G. Elektroreduktion von Formaldehyd 268.
Jandebeur, W. siehe Schmidt, Erich.
Janssen, G. R. Bestimmung des Fettes in Schokolade und Kakao 448.
Janssen, G. R. und Dehut, V. R. Untersuchung von Milchschokolade 149.
Jensen, E. Eine Reaktion auf Mangan 178.
Jesrijelew, J. M. und Ssoloweitschik, L. S. Bestimmung der Formylgruppen in Formylcellulose 282.
Jezek, B. siehe Uzel, R.
Jirak, L. W. Kontrolle der Auswaschstation bei der Kartoffelstärkeerzeugung 66.
Jirkovský, R. Elektro-Tüpfelanalyse 199.
Johansen, E. M. Bestimmung der Bromzahl von Ölsäure 58.
John, H. und Poppe, F. W. Prüfung des Verbrauchs an alkalischer Hypochloritlösung für Sulfitzellstoff 297.
Johnston, W. R., Redfern, S. und Miller, G. E. Bestimmung der Invertaseaktivität 152.
Jones, T. St. G. Bestimmung von Glucose neben Lactose 361.
Jonis, E. siehe Brioux, Ch.
Juckenack, A. Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren 168.
Judd, D. B. Bestimmung der Weiße von Papier 283.
Jung, W. Potentiometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure 113.
Jungbluth-Ficht, R. und Hoeppner, M. Atomgewicht von Neon 39.
Junkes, J. siehe Gatterer, A.
Just, J. und Szniolis, A. Bestimmung kleiner Mengen Silber in Wasser 367.

Kahlert, O. siehe Schwarz, G.
Kalinitschewa, N. A. siehe Schaposchnikow, W. G.
Kantrowitz, M. S. und Simmons, R. H. Bestimmung gebleichter und ungebleichter Fasern in Zellstoff und Papier 284.
Kao, C. H. siehe Chang, M. Ch.

Kao, C. H. und Chang, T. L. Anreicherung von Rhenium in der Kupfer-Tellur-Gruppe im Rhodium-Iridium-Filtrat 52.
Karlik, Berta siehe Hernegger, F.
Kaschinsky, P. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen in natürlichen Wässern, in Bodenauszügen und Schlamm 280.
Katti, M. C. T. siehe Sunawala, S. D.
Kaufman, L. E. Bestimmung und Trennung von Uran, Molybdän und Vanadin 52.
Kaul, H. Bestimmung von Alkaloiden 80.
Kelly, J. W. siehe Biddle, S. B.
Kenny, W. R. siehe Mc Crumb, F. R.
Kerr, D. G. Analyse von Gemischen von Schaeffer- und F-Säure. Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur des Phenol-Wasser-Gemisches durch Schaeffer- und F-Säure 57.
Kieft, L. und Chandlee, G. C. Bestimmung von Wismut und Trennung von anderen Elementen 347.
Kiehl, J. R. Benzol als Lösungsmittel für Firnisse 380.
Kilpatrick, M. jun. siehe Brönstedt, J. H.
Kilpatrick, Mary siehe Brönstedt, J. H.
Kilpatrick, M. siehe Osol, A.
Kind, W. W. Bestimmung der Festigkeit von Zementen gegenüber salzhaltigen Wässern 463.
Kindt, G. G. Bestimmung des Zuckers in Melassen 220.
Kirby, G. W. siehe Schultz, A.
Kline, L. Bestimmung von Buttersäure in den Essigsäuren des Handels 65.
Kling, A., Gelin, E. und Demesse, J. Bestimmung der Trockensubstanz von pflanzlichen Produkten 215.
Klinger, P. und Koch, W. Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl 26.
Klockmann, R. siehe Hahn, Fr. L.; Leonhardt, H.
Kluge, H. Verwendbarkeit des Ammoniumsulfatserums der Milch bei serologischen Untersuchungen 357.
Kobljanski, A. G. Trennung von Säuren 431.
Koch, W. siehe Klinger, P.
Kockel, H. und Timm, F. Rhodokrit, ein Orientierungsmittel bei Brandstiftungen 302.
Köhler, H. siehe Heller, K.
Köhler, S. Untersuchungen über Säuregrad und Kupferzahl bei Papier mit besonderer Berücksichtigung von schwedischem Archivpapier 294.
Koestler, G. Darstellung von Calciumcaseinatlösungen 408.
Koestler, G. und Loertscher, W. Verhalten von Milchzucker bei erhöhter Temperatur 410.
Kohn-Abrest, E. Vorrichtung zum toxikologischen Nachweis von Arsen 303.
Kollstede, E. siehe Burr, A.
Koltboff, I. M. Potentiometrische Bestimmung von p-Oxybenzoesäure 114.
Komárek, K. Polarographische Ermittlung von Eisen 268.
Kommission für neue Reagenzien. Spezifische und selektive Reaktionen (Reagenzien) 266.
Kooper, W. D. Bestimmung der Trockensubstanz von Milch 356.
Kořán, V. Bewertung von Rohzucker nach dem Rendement 218.
Korenman, I. M. Nachweis von Chlorat 121. — Nachweis von Chlorat, Bromat und Sulfit 350.
Korobow, N. siehe Raichinstein, Z.
Korol, S. S. Bestimmung des Magnesiumoxyds in Gegenwart von Calcium in Zementen, Dolomiten und dolomitisierten Kalksteinen 453.
Krajčinovič, M. Entbitterung der Sojabohne mit Hilfe der hämolytischen Reaktion 214.
Kramer, G. Nachweis verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen 16.
Kranjčević, M. siehe Njegovan, V.
Krassilchik, A. Bestimmung von Natrium 119.
Krauss, P. siehe Müller, Adolf.
Kraut, H. siehe Willstätter, R.
Kreps, W. Bestimmung von Beschleunigern im Kautschuk 74.
Krepss, B. Bestimmung von Schwefel in Kautschuk 73.

Krishnan, P. S. siehe Aiyar, S. S.
Kroupa, Edith siehe Hecht, F.
Krumholz, E. siehe Krumholz, P.
Krumholz, P. und Krumholz, E. Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Analyse 201.
Krumholz, P. und Watzek, H. Untersuchung des Beschwerungseffektes (der Abhängigkeit der Reaktionsempfindlichkeit vom Molekulargewicht des Reagenses) an der Salzbildung der Wismutjodwasserstoffsäure mit Chinolin-, Thiazol- und Selenazolbasen 202.
Kühl, H. Bestimmung der Rohfaser in Mehl 447.
Kuhla, G. siehe Heller, K.
Kuhn, E. Bakteriologischer Nachweis von Eiter und Galtstreptokokken in roher und erhitzter Milch 359.
Kunisch, G. siehe Schulz, K. G.
Kusina, J. und Ssimakowa, A. Bestimmung des Vulkanisationsgrades von gummierten Stoffen 76.

Labat, A. siehe Desgrez, A.
La Mer, V. K. und Greenspan, J. Titration äquivalenter Mischungen von p-Oxybenzoesäure und Essigsäure 114.
Lampe, B. und Deplanque, R. Eiweißgehalt und diastatische Kraft in Gerstengrünmalzen 60. — Bestimmung der Gesamtdiastase in Grünmalz 61. — Bestimmung von Wasser in Kartoffelflocken 216. — Bestimmung der Schalenteile in Kartoffelflocken 216.
Lampitt, L. H. und Rooke, H. S. Vorkommen und Bestimmung von Citronensäure in Milch 362.
Landt, E. und Witte, H. Stufenphotometer zur Charakterisierung der Farbe in Zuckerlösungen 221.
Lang, R. Neuere maßanalytische Methoden. 2. Auflage 182.
Lange, E. und Nagel, K. Trennung seltener Erden durch Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse 48.
Lange, I. Bestimmung eines Gemisches von Formaldehyd und Ameisensäure bei Gegenwart von Jodsäure 55.
Lansing, A. C. Nachweis von Benzol in Alkohol 140.
Lapinski, L. K. Bestimmung der Feuchtigkeit von Verarbeitungsprodukten der Milch 363.
Larmour, R. K. siehe Clayton, J. S.
Laskowskaja, J. N. siehe Smorodinzew, I. A.
Laster, R. Analyse von Gemischen mehrerer Zucker 228.
Lavollay, J. Bestimmung von Magnesium und Eisen in Lebensmitteln 217.
Lederer, E. L. Bestimmung des Koksgehaltes in Säureteeren 152.
Lefranc, Ch. siehe Guillaume, A.
Lei, H.-H., Sah, P. P. T. und Shih, Ch. Identifizierung von Aldehyden und Ketonen mit 4-o-Tolylsemicarbazid 135.
Leithe, W. und Müller, Erika. Herstellung von eiweißfreien Milchseren auf kaltem Wege 357.
Leonhardt, H., Moeser, W. und Klockmann, R. Auswahl von Farbindikatoren durch potentiometrische Vortitration 114.
Lerch, W. Apparat zur Bestimmung der Hydratationswärme im Zement 456.
Lewis, D. Titration von Jodiden 121.
Lilienfeld, L. Xanthogenfettsäuren 285.
Lindhe, H. Bestimmung von Selen in Schwefel 352.
Liversedge, S. G. Prüfung von Narkoseäther auf seine Verwendbarkeit in den Tropen 300.
Liwschitz, N. A. und Polikarpowa, W. F. Bestimmung von Divinyl und Pseudobutylen in Destillationsrückständen und Kondensaten 75.
Liwschitz, S. J. siehe Moldawski, B. L.
Ljung, H. A. siehe Dobbins, J. T.
Loertscher, W. siehe Koestler, G.
Loew, F. siehe Pringsheim, H.
Longenecker, J. B. siehe Fetzer, W. R.
Lowe, D. V. siehe Cobb, R. M.
Lucas, H. J. Reaktion zur Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen 374.
Lührig, H. und Wiedmann, F. Bestimmung der Trockensubstanz von Butter 407.
Lundell, G. E. F. und Hoffman, J. I. Bestimmung des Atomgewichts von Gallium 39.

Maas, H. siehe Winkel, A.
Macarovici, C. Gh. siehe Spacu, G.
Machek, F. siehe Heller, K.
Machu, W. Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen 183.
Macri, V. Bestimmung von Alkalien neben anderen Metallen 343.
Madis, W. siehe Szebellédy, L.
Mc Mahon, P. R. siehe Elphick, B. L.
Mahr, C. und Ohle, Hertha. Thioharnstoff in der quantitativen Analyse I. Eine neue Cadmium-Bestimmung und Trennung des Cadmiums vom Zink 1.
Malisoff, W. M. siehe Hill, A. E.
Malkow, A. M. Bestimmung von Glucose 229.
Malone, G. B. und Reid, E. E. Identifizierung von Alkoholen 136.
Malquori, G. Kontrollmethode für Puzzolanzemente 463.
Maltby, J. G. siehe Davis, W. A.
Marcotte, E. Thermische Charakteristiken der Zemente 458.
Marder, M. siehe Schaarschmidt, A.
Mark, H. Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften 182.
Marriott, W. M. Bestimmung von Aceton 137.
Marschner, W. Bestimmung der Alkalien nach dem Analysengang für Normalzemente 452.
Martin, F. siehe Moreno-Martin, F.
Martini, L. Trennung von Chlorid und Bromid mit Kaliumbijodat 120. — Nachweis von Chlor neben Fluor 345.
Martos, A. Vakuumapparatur 208. — Siehe auch Wolf, L.
Marvin, G. G. und Schumb, W. C. Bestimmung von Selen in Schwefel 128. — Bestimmung von Selen in Chrom-Nickel-Stählen 128.
Mathews, J. A. siehe Jackson, R. F.
Matthes, A. siehe Fink, H.
Maucha, R. Nitrat-Bestimmung mit Brucin 12.
Mayrhofer, A. und Beck, A. Farbmessung von Tinkturen 302.
Medwedy, N. I. Bestimmung der Kieselsäure in Zementrohmehl 453.
Mehlig, J. P. Bestimmung von Magnesium 436.
Menger, R. Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften 182.
Menn, W. siehe Hönigschmid, O.
Merck, E. Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie 50. Jahrgang 240.
Meyer, Julius und Friedrich, W. Löslichkeit von Bariumselenat 172.
Meyer, Otto. Aschegehalt von Rohzucker 218.
Meyer, R. J. und Best, H. Bestimmung von Mangan 178.
Meyer, W. siehe Spengler, O.
Michelotti, L. siehe Passerini, L.
Migray, E. siehe Pozna, F.
Miholić, S. S. Bestimmung von Schwermetallen 232.
Mika, J. Mikrobestimmung von Ammonium 117.
Milbauer, J. Über die Bestimmung der Anionen der Arsen- und Selensäuren nebeneinander 171. — Bestimmung von arseniger Säure, Arsensäure, seleniger Säure und Selensäure nebeneinander 171.
Miller, A. L. siehe Churchill, H. V.
Miller, Christina C. und Traves, Florence. Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicaten 272. — Bestimmung von Lithium 273.
Miller, G. E. siehe Johnston, W. R.
Minatoya, S., Aoe, I. und Nagai, I. Bestimmung von Schwefel im Kautschuk 73.
Minatoya, S., Ebe, T. und Aoe, I. Bestimmung von Diphenylguanidin 75.
de Mingo, M. siehe Täufel, K.
Mirčev, A. siehe Šandera, K.
Mitrović, V. M. siehe Todorović, K. N.
Möller, M. und Schlegel, G. Bestimmung kleiner Mengen Magnesiumsulfat 205.
Moeser, W. siehe Leonhardt, H.
Mogoritschewa, I. Bestimmung von freiem Schwefel in Kautschuk 74.
Moldawski, B. L. und Liwschitz, S. J. Trennung des n- Hexans und des n-Octans von den Isomeren 137.
Moles, E. siehe Toral.
Molisch, H. Molisch-Festschrift. Sonderband zu Band 21 der Zeitschrift „Mikrochemie" 184.

Moreaux. Bedeutung der Reaktion von J. Fiehe für die Honiganalyse 64.
Moreno-Martin, F. Stickstoffsubstanzen der Milch und der Frauenmilch 365. — Siehe auch Clavera, J. M.; Polonovski, M.
Morgan, M. D. siehe Baldeschwieler, E. L.
Morris, S. B. siehe Stenzel, R. W.
Morris, V. H. und Wesp, E. F. Bestimmung von Glucose und Fructose in Maisgewebeteilen 229.
Müller, Adolf und Krauss, P. Herstellung von 2-Benzylpyridin 94.
Müller, Erika siehe Leithe, W.
Müller, Ernst. Nachweis von Kohlenstoff in organischen Stoffen 31.
Müller, J. Nachweis der Milcherhitzung 360.
Müller, O. H. Polarographische Untersuchung von Calcium- und Magnesiumsalzlösungen unter Anwendung von leichtem und schwerem Wasser 267.
Munch siehe Florentin.

Nadeau, G. F. und Branchen, L. E. Titration von Aminosäure in Eisessiglösung 56.
Naehring, E. Verwendung der Analysenquarzlampe bei der Untersuchung der Zwischenprodukte der Zuckerindustrie 221.
Naeser, C. R. und Hopkins, B. S. Bestimmung des Atomgewichts von Gadolinium 37.
Nagai, I. siehe Minatoya, S.
Nagel, K. siehe Lange, E.
Naidu, S. R. siehe Newcomb, C.
Napoli, I. Verwendung von Indikatoren bei der Bestimmung reduzierender Zucker 226.
Nasarenko, W. A. siehe Poluektoff, N. S.
Nelz, G. siehe v. Dungern, M.
Neuberger, A. Elektrometrische Titration von Aminosäuren 115.
Newcomb, C. Quecksilberverlust beim Abkochen des Bromüberschusses aus einer verdünnten Quecksilberbromidlösung 384.
Newcomb, C., Naidu, S. R. und Varadachar, K. S. Bestimmung von Quecksilber in Eingeweiden 383.
Nichols, E. L. und Slattery, M. Leuchterscheinungen an mit Uran aktivierten Alkali- und Erdalkalifluoriden 50.
van Nieuwenburg, C. J. und van der Hoek, T. Krystallfällungen von Kalium mit Dipikrylamin 199.
Nieuwland, J. A. siehe Sowa, F. J.
Njegovan, V. Entfernung von Wasser aus organischen Flüssigkeiten 403.
Njegovan, V. und Kranjčević, M. Über die Bestimmung der Trockensubstanz in flüssigen Lebensmitteln mit Hilfe von Natriumsulfat 403.

Obermiller, J. Entwässerung von Natriumsulfat 404.
Ofner, R. Jodometrische Bestimmung von Invertzucker 226, 227.
Ofner, R. und Gracko, I. Jodometrische Bestimmung von Invertzucker 226.
Ohle, Hertha siehe Mahr, C.
Ohle, W. Bestimmung der Nitratkonzentration im Meer- und Süßwasser 11.
Okáč, A. Nachweis von Magnesium 435.
Oldham, E. W., Baker, L. M. und Craytor, M. W. Bestimmung von Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk 71.
Opp, C. J. Bestimmung der Viscosität von Lithographenfirnis 381.
Orlenko, A. F. Nachweis der Kationen der I. Untergruppe der IV. Gruppe mit der Elektrocapillarmethode 343.
Orlow, E. Untersuchung über die Kinetik chemischer Reaktionen 251.
Orlow, I. E. Verzögerung des Potentialsprungs bei der Titration von Halogeniden mit Silbernitrat 115.
Osborn, S. J. Bestimmung des Markvolumens von Zuckerrüben 231.
Osborn, S. J. und Zisch, J. H. Optische Untersuchung von Zuckerrübenprodukten 220.
Osol, A. und Kilpatrick, M. Titration von p-Oxybenzoesäure 114.
Ostroumowa, E. A. siehe Winogradow, A. W.
Otto, R. Bestimmung von Gerstenextrakt 60.

Paar, W. Polarisation von Zuckerlösungen 220.

Paine, H. S. und Balch, R. T. Untersuchung von Zuckerrübenprodukten 220.
Pallu, R. siehe Faure, A.
Palmrose, C. V. Bestimmung von gebundenem Schwefeldioxyd 295.
Pan, L. C. Bestimmung von Ammoniak in Messingbädern 299.
Panzer, D. siehe Vasatko, J.
Parle, W. C. siehe Blasdale, W. C.
Parlow, A. Bestimmung der gebundenen Stärke in der Kartoffelpülpe 67.
Partanski, A. M. siehe Pollock, R. N.
Pascal, P. Herstellung von Natriummetaphosphat 210.
Passerini, L. und Michelotti, L. Qualitative Reaktionen von Salzen mit Methylenblau 49.
Patzsch, H. siehe Berge, R.
Pavlas, P. Bestimmung von Invertzucker in Rohzucker 226.
Pedersen, V. S. siehe Dědek, J.
Pelet, L. und Grand, L. Färbung von Nitrocellulose mit basischen und sauren Farbstoffen 236.
Perrott, G. St. J. siehe Yablick, M.
Pesez, M. Nachweis der Citronensäure 130. — Reaktion der Weinsäure 133.
Peterson, W. H. siehe Domogalla, B. P.
Pettersen, C. F. siehe Schmidt-Nielsen, S.
Pfeil, E. Verwendung der Glaselektrode für p_H-Messungen 77.
Phelan, J. F. Neufestsetzung der geltenden Standardzahlen für Milch und Milchprodukte 359.
Phillips, A. J. Bestimmung der Feinheit von Nitrocellulose 235.
Pietrzykowski, T. siehe Smoleński, K.
De Pirro, F. Bestimmung der Trockensubstanz in Tomatenkonzentraten 216.
Pitzer, E. C., Gordon, N. E. und Wilson, D. A. Reduktion von Uranyl-Ion im Oxalat-Aktinometer 51.
Platzmann, C. R. Bestimmung von Kalk in Portlandzement 451.
Poe, Ch. F. und Schafer, R. R. Bestimmung von Stickstoff in der Milch 361.
Polikarpowa, W. F. siehe Liwschitz, N. A.
Pollock, R. N. und Partanski, A. M. Bestimmung von Schwefel in Sulfitablaugen 238.
Polonovski, M. und Moreno-Martin, F. Unterscheidung von Frauenmilch und Kuhmilch 364. — Bedeutung und Mechanismus der Umikoff-Reaktion zur Unterscheidung von Kuhmilch und Frauenmilch 365.
Poluektoff, N. S. und Nasarenko, W. A. Krystallfällungen von Schwermetallen mit Permanganat 196.
Poluektoff, N. S. und Ssoloweitschik, I. J. Bestimmung von Kupfer in Konserven und anderen Nahrungsmitteln 215.
Popow, P. G. Bestimmung von Chloraten, Bromaten und Jodaten 350.
Poppe, F. W. siehe John, H.
Potschinok, C. N. Auffindung der Kationen der Ammoniumsulfidgruppe, der Erdalkalien und Alkalien in Gegenwart von Phosphat-Ion 429.
Pozna, F. und Migray, E. Untersuchung von Schwermetall-Salzlösungen 424. — Trennungsgang von Anionen 428.
Prahl, W. siehe Raschig, F.
Prasad, C. und Iha, J. B. Potentiometrische Titration von Kupfer 112.
Price, W. J. siehe Case, A. E.
Pringsheim, H. siehe Ginsburg, S.
Pringsheim, H. und Loew, F. Entfernung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang 204.
Proske, G. Polarographische Bestimmung von Vanillin, Heliotropin und Anisaldehyd 270. — Siehe auch Winkel, A.
Pucherna, J. Bestimmung der Asche in Rohzucker 218.
Putnam, G. L. siehe Robinson, R. J.

Quandel, K. siehe van Royen, H. J.
Quitmann, E. Über die Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in der Luft 241.

Rachele, J. A. siehe Benedetti-Pichler, A. A.

Raichinstein, Z. und Korobow, N. Maßanalytische Bestimmung von Wolfram 278.
Rajmann, E. siehe Feigl, F.
Rakusin, M. A. und Brodski, D. A. Entwässerung von Natriumsulfat 404.
Rane, M. B. und Apte, K. R. Bestimmung von Sulfat und Chlorid 120.
Rapoport, S. siehe Friedrich, A.
Raschig, F. Bestimmung von Formaldehyd 396.
Raschig, F. und Prahl, W. Bestimmung von Formaldehyd 396.
Raymond, W. D. siehe French, M. H.
Redfern, S. siehe Johnston, W. R.
Reichel, E. Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden 385.
Reid, E. E siehe Malone, G. B.
Reimers, F. siehe Baggesgaard-Rasmussen, H.
Reissner, R. siehe Hecht, F.
Remy, E. und Enzenauer, H. Bestimmung von Salpetersäure in Trinkwasser 12, 449.
Ridge, B. P. siehe Birtwell, C.
Ried, G. siehe Eibner, A.
Rieger, E. siehe Schulze, B.
Du Rietz, C. Potentiometrische Suspensionsmessungen 78.
Ripan-Tilici, Raluca und Drăgulescu, C. Kennzeichen einer Verfälschung von Milch durch Bestimmung von Dichte und Viscosität 355.
Ritter, W. Nachweis von Kupfer in Milch und Rahm 365. — Nachweis von Kupfer in Butter und Butterschmalz mit Hilfe der Peroxydasereaktion 365.
Rivat, G. siehe Grignard, V.
Rivière, G. siehe Clément, L.
Roberts, I. Titration von Chlorid mit QuecksilberII-nitrat und Diphenylcarbazid als Indikator 349.
Robinson, R. J. und Putnam, G. L. Bestimmung geringer Mengen von Kalium 118.
Rodt, V. Bestimmung des freien Kalkhydrats in erhärteten Zementen und Zement-Traßmischungen sowie des gebundenen Kalkhydrats in erhärteten Kalk-Traßmischungen 451.
Roebling, W. siehe Berg, Richard.
Roelen, O. und Feißt, W. Ermittlung des Gasschwefels 192.
Rojahn, C. A. Unterscheidung von mehreren Hundert pharmazeutischen Proben 79.
Roller, P. S. siehe Berk, A. A.
Roncato, A. und Bassani, B. Bestimmung von Kupfer im Blut an der Quecksilbertropfelektrode 270.
Rooke, H. S. siehe Lampitt, L. H.
Roques, H. siehe Fourment, P.
Rose, H. E. Bestimmung von Chrom im Stahl 439.
Rosenthaler, L. Weiteres über den Nachweis der Elemente in organischen Stoffen 31.
Rosier, S. Bestimmung des Extraktes von Gerste, Mais und Reis 60.
Ross, M. siehe Hope, H. B.
Rowlands, A. siehe Blood, I. W.
Rowsell, E. A. siehe Folley, S. J.
van Royen, H. J., Grewe, H. und Quandel, K. Untersuchung von Stahlwerksteeren 153.
Rumpf, P. Physikochemische Untersuchungen über die Farbreaktion auf Aldehyde 139.
Rundle, A. S. Bestimmung von Glucose mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 229.
Ruziczka, W. Beurteilung von Speiseessig 64.
Rylich, A. Reduktion von Bromaten und Jodaten an der Quecksilbertropfelektrode 267.

Saccardi, P. Mikronachweis von Gold 203.
Sack, W. siehe Heller, K.
Sah, P. P. T. siehe Lei, H.-H.
Saillard, E. und Saunier, R. Bestimmung der Asche in Rohzuckern, Zwischenprodukten und Melassen 218.
Salvo Sardofontana, V. di. Bestimmung der rationellen Zusammensetzung des Portlandzementes 461.
Šandera, K. und Mirčev, A. Entfärbungsvermögen von Spodium (Knochenkohle) 222. — Vergleiche der Methoden zur Bestimmung der Affinierbarkeit 223.
Santos, I. A. siehe Illingworth, I. W.
Šatava, J. Bestimmung des Malzextraktes 230.

Saunier, R. siehe Saillard, E.
Scatchard, G. siehe Grignard, V.
Schaarschmidt, A. und Marder, M. Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Antimonpentachlorid 137.
Schafer, R. R. siehe Poe, Ch. F.
Schaposchnikow, W. G. und Kalinitschewa, N. A. Bestimmung von Wasser in den bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk erhaltenen Alkoholfraktionen 75.
Schatalow, W. P. siehe Filinow, I. E.
Scheibe, R. Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Zement und Zuschlägen in altem Zementmörtel und Beton 459.
Scheinzis, O. G. Mikronachweis von Kationen mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin) 197.
Schemjakin, F. M. und Waschedtschenko, T. W. Colorimetrische Bestimmung von Cer 49.
Scherrer, J. A. Bestimmung von Gallium in Aluminium 41.
Schläpfer, P. und Bukowski, R. Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzement 450, 451.
Schlag, H. siehe Burr, A.
Schlee, R. siehe Hönigschmid, O.
Schlegel, G. siehe Möller, M.
Schleicher, A. Das Prinzip des qualitativen Analysenganges 161.
Schmidt, Erich und Graumann, E. Bestimmung der Cellulose 289.
Schmidt, Erich, Schnegg, R., Jandebeur, W., Hecker, Margarete und Simson, W. Bestimmung von Cellulose 289.
Schmidt, Erich, Tang, Y. C. und Jandebeur, W. Bestimmung von Cellulose 289.
Schmidt, Oskar. Nachweis von Pyridin 303.
Schmidt-Hebbel, H. Chemischer Nachweis von Brandstiftungen 302. —Nachweis von Saponin in Nahrungs- und Genußmitteln 444.
Schmidt-Nielsen, S. und Pettersen, C. F. Einfluß der Fütterung von Küchenabfällen auf die Qualität des Speckes 216.
Schmitt, Karl siehe Dietrich, K.; Freund, H.
Schnegg, R. siehe Schmidt, Erich.
Schodzew, S. I. Bestimmung der Bromzahl in sauren Produkten 58.
Schoklitsch, K. Bestimmung der Kieselsäure 210.
Schoonover, I. C. Colorimetrische Bestimmung von Silber mit p-Dimethylaminobenzalrhodanin 122.
Schpakow, I. W. Prüfung von Portlandzement 462.
Schrader, H. Prüfung von Tinkturen 302.
Schreiber. Bestimmung von Nitrat im Meerwasser 13.
Schroeter, G. Bestimmung von Formaldehyd 396.
Schtscherbatschew, K. O. Analyse von Methylenblau 136.
Schtschukarew, A. N. und Ziegler, W. D. Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Dinasgegenständen 464.
Schultz, A. und Kirby, G. W. Biologische Bestimmung von Zucker in Stärkeabbauprodukten 232.
Schulz, A. P und Steinhoff, G. Hydrolytische Bestimmung der Stärke 222.
Schulz, K. G. und Kunisch, G. Bestimmung von Wasser und Eiweiß in Braugersten 60.
Schulze, B. und Rieger, E. Getrennter Nachweis von Tierleim und Casein in Papier 290.
Schumacher, E. E. und Harris, J. E. Isolierung von Erbium und Gadolinium 48.
Schumb, W. C. siehe Marvin, G. G.
Schwarz, G., Fischer, Ottmar und Kahlert, O. Nachweis von Konservierungsmitteln im Schmelzkäse 64.
Schwarz, G., Fischer, Ottmar und Stotz, H. Bestimmung von Metallen in Milcherzeugnissen und von Kupfer in Quarg 366.
Schwarz, K. Hahnlose Mikrobürette 187.
Schwenke, B. Prüfung von Arzneimitteln 79.
Scott, Fr. W. Analyse von Chrom-Nickellegierungen 440.
Seaber, W. M. Havarie von Lebensmitteln durch Seewasser 446.
Seck, W. Wertbestimmung von Textilstärken 68.
Sekino, M. Bestimmung der Tonerde in Manganerzen 120.

Selwood, P. W. Trennung des Europiums und Ytterbiums von anderen seltenen Erden 48. — Trennung von Neodym und Samarium 48.
Shaffer, P. A. und Somogyi, M. Untersuchung des Einflusses der Kupferlösung auf das Reduktionsvermögen von Zuckern 228.
Shaw, M. Trocknen von Casein 408.
Shenk, W. E. und Fenwick, F. Automatischer Bürettenschluß am Titrationsendpunkt 114.
Shennan, R. J., Smith, J. H. F. und Ward, A. M. Bestimmung von Cadmium, Kobalt, Nickel und Kupfer mit Anthranilsäure 275.
Sherwood, F. W. siehe Halverson, J. O.
Shih, Ch. siehe Lei, H.-H.
Shipp, W. L. siehe Beard, L. C.
Siegfried, H. Bestimmung von Gerstenextrakt 60.
Sierra, F. siehe del Campo, A.
Sierra, F. und Burriel, F. Titration von Silber mit Jodidlösung und Benzidin als Indikator 120.
Silbermintz, W. A. und Florenzki, K. P. Schätzung kleiner Mengen Vanadin in Vanadinerzen 209.
Silverman, L. Bestimmung von Selen in legierten Stählen 129. — Bestimmung von Niob in Stahl 277.
Simmons, R. H. siehe Kantrowitz, M. S.
Simson, W. siehe Schmidt, Erich.
Skelly, J. F. siehe Hope, H. B.
Slattery, M. siehe Nichols, E. L.
Smith, G. Fr. und Getz, A. o-Phenanthrolin-Eisen^{II}-Lösung als Oxydations-Reduktionsindikator 439.
Smith, G. Fr. und Smith, G. P. Bestimmung von Chrom in nichtrostenden Stählen 439.
Smith, G. Fr., Mc Vickers, L. D. und Sullivan, V. R. Bestimmung von Chrom in Chromoxyd 346.
Smith, G. P. siehe Smith, G. Fr.
Smith, J. H. F. siehe Shennan, R. J.
Smith, J. M. siehe Fish, F. H.
Smith, T. B. Entfernung des Phosphat-Ions aus der Schwefelammoniumgruppe 431.
Smoleński, K. und Pietrzykowski, T. Tabellen und Kurven zur Berechnung des Aschegehaltes von Zucker 219.
Smorodinzew, I. A. und Laskowskaja, J. N. Veränderungen der Fleischeiweißstoffe 150.
Snell, F. D. siehe Biffen, F. M.; Hosking, H. J.
Snelling, W. O. Platin-Goochtiegel zum Auswaschen von Niederschlägen 238.
Snider, S. R. siehe Coleman, D. A.
Söldner, Fr. Darstellung von Calciumcaseinat 408.
Somogyi, M. siehe Shaffer, P. A.
Sowa, F. J., Arcadi, V. G. und Nieuwland, J. A. Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel 138.
Spacu, G. und Armeanu, V. Volumetrische Bestimmung von Nickel 126.
Spacu, G. und Macarovici, C. Gh. Colorimetrische Bestimmung von Kobalt 126.
Spacu, P. Bestimmung von Selen 352.
Späth, E. Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften 182.
Späth, E. und Englaender, G. Vorkommen von Piperidin im schwarzen Pfeffer 150.
Spelshouse, W. E. siehe Beard, L. C.
Spencer, J. F. siehe Hollens, W. R. A.
Spengler, O. und Böttger, St. Ermittlung des optimalen Punktes bei der Endsaturation 222.
Spengler, O. und Meyer, W. Bestimmung von Invertzucker 227.
Spengler, O. und Tödt, F. Bestimmung von Invertzucker in Gegenwart von Rohzucker 227.
Spengler, O. und Weidenhagen, R. Spaltung von Rohrzucker in Saccharoselösungen und in Marzipanmassen 232.
Spengler, O. und Zablinsky, K. Bestimmung von Schwefeldioxyd in Melassen 230.
Ssaposhnikowa, J. W. Bestimmung der Weinsäure und der Oxalsäure in Pflanzenmaterial 133.
Ssimakowa, A. siehe Kusina, J.
Ssoloweitschik, I. J. siehe Poluektoff, N. S.
Ssoloweitschik, L. S. siehe Jesrijelew, J. M.

Stadler, P. Eine neue Lecithin-Reaktion und ihre Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren 168.
Stahl, L. und Bischof, Fr. Bestimmung von Chrom und Wolfram in Chrom-Wolfram-Stählen 440.
Stahn, R. siehe Fink, H.
Stamm, H. Neuere maßanalytische Methoden. 2. Auflage 182.
Starke, H. R. siehe Woods, H.
Steenhauer, A. J. Unterscheidung von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure 134.
Steinhoff, G. Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin nebeneinander bei der Analyse von Stärkesirup 222. — Siehe auch Schulz, A. P.
Steinmann, A. Teeverfälschungen in Indien 447.
Steinour, H. H. siehe Woods, H.
Stenzel, R. W. und Morris, S. B. Lösungswärmemethode in der Calorimetrie des Portlandzements 454.
Steopoe, A. Bestimmung des Mischungsverhältnisses in getraßten Zementen 461.
Štěrba-Böhm, J. Analyse von Himbeersaft 232.
Stewart, J. R. Kauri-Butanolprobe auf Lösungsfähigkeit für Lackverdünnungsmittel 379.
Stirbu, Th. siehe Buruiană, L.
Stock, A. Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor 207.
Stoll, K. Beitrag zur Analyse der Stickstoffverbindungen im Meerwasser 5.
Stotz, H. siehe Schwarz, G.
Strepkov, S. M. Apparat für heiße Extraktionen verschiedener Art 262.
Streuli, M. siehe Bürgin, E.
Strohecker, R. und Vaubel, R. Bestimmung der Ascorbinsäure (Vitamin C) 448.
Strohecker, R., Vaubel, R. und Breitwieser, K. Vorkommen und Nachweis der Kieselsäure in Lebensmitteln 213.
Stschigol, M. B. und Doubinski, N. M. Trennungsgang der Kationen ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium 422.
Stuart, L. S. siehe Balls, A. K.
Stubbs, J. R. siehe Elsdon, G. D.
Stuber, E. J. und Archangelskaja, M. I. Bestimmung von metallischem Natrium in synthetischem Kautschuk 74.
Sucharda, B. siehe Tômicek, O.
Sucharda, E. siehe Bobrański, B.
Sullivan, B. siehe Treloar, A. E.
Sullivan, V. R. siehe Smith, G. F.
Şumuleanu, C. und Ghimicescu, G. Mikrobestimmung von Borsäure 206.
Sunawala, S. D. und Katti, M. C. T. Bestimmung von Aceton in Methyl- und Äthylalkohol 137.
Swenson, T. L. siehe Balls, A. K.
Swift, E. H. und Garner, C. S. Maßanalytische Bestimmung von Thallium 43.
Sylvester, N. D. und Hughes, E. B. Bestimmung von Zink in Lebensmitteln 445.
Szahlender, K. Jodometrische Bestimmung der Mono- und Disaccharide 228.
Szebellédy, L. und Madis, W. Mangan als Katalysator bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumbromat 391.
Szegedy, E. Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure 95. — Die halogenometrische Bestimmung der Fumarsäure in Gegenwart ihrer in der Biochemie häufigen Begleitverbindungen 316.
Szniolis, A. siehe Just, J.

Täufel, K., de Mingo, M. und Thaler, H. Ermittlung des Wirkungswertes der Honigdiastase 63.
Täufel, K. und Thaler, H. Nachweis von Glycerin in Lebensmitteln, sowie arzneilichen und kosmetischen Zubereitungen 301.
Tague, E. L. Bestimmung von Casein 362.
Tamchyna, J. Beziehungen zwischen Reaktionsempfindlichkeit und Molekulargewicht eines Reagenses (Beschwerungseffekt) 202.
Tananajew, N. A. und Budkewitsch, A. A. Tüpfelreaktion auf Ammonium mit Neßlers Reagens 117.
Tananajew, N. A. und Frolow, J. D. Bestimmung von Magnesium als Oxyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen 436.

Tang, Y. C. siehe Schmidt, Erich.
Tang, Y. C. und Wang, H. L. Bestimmung von Cellulose 289.
Taranenko, I. Bestimmung von freiem Schwefel in Kautschuk 72. — Gleichzeitige Bestimmung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in dunklen und gefärbten Flüssigkeiten 299.
Tatarski, W. B. Nachweis von Borsäure 204.
Taylor, F. H. L. Bestimmung geringer Mengen von Kalium 118.
Tchetcheroff, Elisée. Identifizierung und Bestimmung von Milchfett 361.
Terlet, H. und Briau, A. Bestimmung der Phosphorsäure 442.
Thaler, H. siehe Täufel, K.
Thirring, H. Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften 182.
Thomis, G. N. Bestimmung von Piperazin in handelsüblichen Brausepulvern 217.
Thompson, E. C. und Fleming, R. S. Bestimmung von Wasser in Milchpulver 367.
Thompson, R. E. siehe Howard, N. J.
Tiedcke, C. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Camphermethode 188.
Timm, F. siehe Kockel, H.
Todorović, K. N. und Mitrović, V. M. Trennung von Chrom, Aluminium und Eisen und Analyse von Chromit 438.
Tödt, F. siehe Spengler, O.
Tokuoka, M. Elektrolytische Reduktion von Benzaldehyd 269.
Tomarchio, G. Bestimmung von Chrom im Chromit 437.
Tombeur, F. und De Clerck, J. Bewertung des Hopfens auf Grund der Analyse 62.
Tômicek, O. und Sucharda, B. Verwendung von Chloramin als Titerflüssigkeit bei Oxydationsreaktionen 334, 335.
Toral und Moles, E. Bestimmung der Dichte von Kohlendioxyd 35.
Tougarinoff, B. Nachweis von Rhenium 54.
Traves, Florence siehe Miller, Christina C.
Treloar, A. E. und Sullivan, B. Bestimmung der Feuchtigkeit in Futtermitteln 158.
Treschow, C. und Gabrielsen, E. K. Bestimmung von Nitrat in Pflanzen und Böden 81, 90.
Troeller, W. J. siehe Baldeschwieler, E. L.
Trombe, F. Darstellung von Samarium und Gadolinium 49.
Tromp, F. J. Bestimmung von Chrom im Chromit 437.
Trost, F. Analyse von Pentosanen 230.
Tschawdarov, D. Anwendungsmöglichkeit der Reaktion zwischen Formaldehyd und Alkalibisulfiten in der Oxydimetrie. Oxydimetrische Bestimmung des Eisens 396.
Tschernichow, J. A. Trennung von Eisen und Aluminium von Beryllium mit Tannin 349.
Tschmyr-Korssunskaja, O. S. siehe Wassiljew, A. M.
Tswett, M. Chromatographische Adsorptionsanalyse 48.
Tuckey, S. L. Prüfung des Rahmsedimentes 367.
Turbin, L. Bestimmung von Nickel in Gegenwart von Kupfer 126.
Turnau, R. Refraktion einiger Milchseren 357.

Urinsson, R. P. Bestimmung von Citronensäure 131.
Uzel, R. und Jezek, B. Maßanalytische Bestimmung des Kobalticyanid-Ions 127.

Valdés, L. siehe del Fresno, C.
Varadachar, K. S. siehe Newcomb, C.
Vasatko, J. und Panzer, D. Apparatur zur Kontrolle des Kochprozesses bei der Zuckeruntersuchung 223.
Vaubel, R. siehe Strohecker, R.
Veit, A. siehe Heller, K.
Mc Vickers, L. D. siehe Smith, G. Fr.
Vidal, L. und Goldsmid, P. Mikroskopische Analyse von wollhaltigen Papieren 293.
Villiger, V. siehe Baeyer, A.
Visintin, B. Nachweis und Bestimmung von Microbin in Nahrungsmitteln 215.

Vogels, H. Elektrometrische und volumetrische Bestimmung von Chlorat 121.
Vogt, X. siehe Flatt, R.
Vondrák, J. Bestimmung des Invertzuckers neben Saccharose 227.
van Voorst, F. Th. Bestimmung von Kochsalz in Speisesenf 216.

Wagenaar, M. Nachweis von Saccharose oder Fructose in Milchzucker 231.
Wagner, C. Bestimmung von Formaldehyd 396.
Wahle, W. siehe Heller, K.
Wandrowsky, B. siehe Alten, F.
Wang, H. L. siehe Tang, Y. C.
Ward, A. M. siehe Fleck, H. R.; Shennan, R. J.
Ware, A. H. Analyse von Zuckerarten mit Resorcin 230.
Wartenberg, H. p_H-Messungen an oxydierenden und reduzierenden Böden 76. — Sonderkonstruktion der Wasserstoffelektrode für Bodenmessungen 77.
Waschedtschenko, T. W. siehe Schemjakin, F. M.
Wassiljew, A. M. und Tschmyr-Korssunskaja, O. S. Bestimmung von Sulfat 444.
Wassiljew, A. M. und Wassiljewa, L. A. Bestimmung von Calcium und Magnesium 433.
Wassiljewa, L. A. siehe Wassiljew, A. M.
Wattenberg, H. Bestimmung von Nitrat im Wasser 7, 11.
Watts, C. E. Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteln und flüchtigen Flüssigkeiten in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln 370.
Watzek, H. siehe Krumholz, P.
Weidenhagen, R. siehe Spengler, O.
Weigner, K. siehe Heller, K.
Weihe, D. und Jacobs, P. B. Bestimmung von Ameisensäure in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes 129.
Weilguny, O. siehe Heller, K.
Weisbruth, L. siehe Cheraskowa, Eugenie.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Wyszewianska, M. Mikrobestimmung von Cadmium 204.
Werr, F. Eine Xylenol-Methode zum qualitativen Nitratnachweis 81. — Bestimmung von Nitrat in Pflanzen und Böden 81, 91. — Bestimmung von Nitratstickstoff 81, 91.
Wesp, E. F. siehe Morris, V. H.
Wetlaufer, L. A. Tonometer zum Studium von Farbe und Glanz weißer Filme 377.
Wichers, E. siehe Gilchrist, R.
Wichmann, H. J. und Clifford, P. A. Bestimmung von Blei in Konserven 215.
Wiedmann, F. siehe Lührig, H.
Wiegand, H. siehe Hirsch, W.
Wiegand, H., Dietzel, A. und Zschimmer, E. Bestimmung von Selen in Gläsern 355.
Wieninger, F. M. Nachweis geringer Stärkemengen im Bier 63.
Wiles, R. H. Permanganatzahl von Zellstoff 288.
Wiley, M. H. siehe Zerban, F. W.
Willard, H. H. und Young, Philena. Bestimmung von $Chrom^{III}$ in Chromsäure und Verchromungsbädern 437.
Williams, F. E. und Gebauer-Fuelnegg, E. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 138.
Williams, H. A. Bestimmung des Gefrierpunktes in erhitzter Milch 357.
Willits, C. O. siehe Clark, A. W.
Willstätter, R. und Kraut, H. Über kolloide Hydroxyde 204.
Willstätter, R., Kraut, H. und Fremery, W. Kolloide Hydroxyde (Ferrihydroxyd) 204.
Wilson, D. A. siehe Pitzer, E. C.
Winkel, A. und Maas, H. Bestimmung von Kalium mit Hexanitrodiphenylamin 274.
Winkel, A. und Proske, G. Elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode 269.
Winkler, Willibald. Bestimmung der Trockensubstanz von Milch 412.
Winkley, J. H., Yanowski, L. K. und Hynes, W. A. Halbmikrotrennung der Kationen 428.
Winogradow, A. W. Titration von Bariumsalzen mit Kaliumchromat und Rosolsäure als Indikator 431.

Winogradow, A. W. und Ostroumowa, E. A. Bestimmung von Butter- und Propionsäure in Essigsäure 134.

Wintersberger, K. siehe Hönigschmid, O.

Withrow, J. R. siehe Hughes, J. S.

Witte, H. siehe Landt, E.

Wittmann, G. siehe Hönigschmid, O.

Wittner, F. siehe Hönigschmid, O.

Wøhlk, A. Prüfung auf Spuren von Acetaldehyd 301.

Wolf, L., Düsing, W. und Martos, A. Bestimmung geringer Mengen Phosphor und Phosphorwasserstoff 207.

de Wolff, C. J. Bestimmung der Niederschlagskorrektion bei der Zuckerbestimmung 220.

Woods, H., Steinour, H. H. und Starke, H. R. Lösungswärmemethode in der Calorimetrie 454.

Wu, H. Reduktion der komplexen Phosphor-Molybdän-Wolframsäure durch Aminosäuren, Purinderivate, Phenole und Sulfide 9.

Wyszewianska, M. siehe Wenger, P.

Yablick, M., Perrott, G. St. J. und Furman, N. H. Bestimmung von Senfgas in der Luft 108.

Yagoda, H. Prüfung von Rhenium mit der Rheniumsodaperle 53.

Yanowski, L. K. siehe Winkley, J. H.

Young, Philena siehe Willard, H. H.

Zablinsky, K. siehe Spengler, O.

Zanko, A. M. siehe Bursuk, J.

Zapatero, E. Hygienische Kontrolle der Milch 359.

Zechmeister, L. und v. Cholnoky, L. Die chromatographische Adsorptionsmethode 182.

Zellner, G. J. siehe Heller, K.

Zerban, F. W. Polarisation von Zuckerlösungen 219.

Zerban, F. W. und Gamble, C. A. Polarimetrische Bestimmung der Saccharose mit Invertase oder durch Inversion 219.

Zerban, F. W. und Wiley, M. H. Bestimmung der gesamten reduzierenden Zucker in Rohrrohzuckern 224.

Ziegler, W. D. siehe Schtschukarew, A. N.

van Zijp, C. Ammoniummolybdat als Reagens auf Metall-Kationen 195.

Zisch, J. H. siehe Osborn, S. J.

Zschimmer, E. siehe Wiegand, H.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abdampfschalen mit Heizmantel für geringe Flüssigkeitsmengen 186.
Acetaldehyd, Nachweis von Spuren in Äther 301.
Aceton, Bestimmung, in Methyl- und Äthylalkohol 137; in wäßriger Lösung neben Äthylalkohol und n-Butanol 141.
Acetylsalicylsäure, Unterscheidung von Salicylsäure 134.
Aconitsäure, Nachweis 132.
Äther, Prüfung, auf Spuren von Acetaldehyd 301; von Narkoseäther auf seine Verwendbarkeit in den Tropen 300.
Ätherische Öle, Bestimmung in Drogen 80. — Apparat zur Extraktion 263, 266.
Äthylalkohol, Nachweis, von Benzol 140; im Blut 303. — Bestimmung, von Aceton 137; in wäßriger Lösung neben n-Butanol und Aceton 141, 142; neben Methyl-, Isopropyl- und Propylalkohol 143. — Siehe auch unter Alkohol.
Äthylen, Bestimmung 192.
Äthylenoxyd, maßanalytische Bestimmung 166.
Aldehyde, Farbreaktion 139. — Identifizierung, mit o-Tolylsemicarbazid 135; mit p-Nitrobenzhydrazid 135. — Bestimmung des bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk gebildeten Aldehyds 75.
Alkalien, Nachweis 344; im qualitativen Analysengang 422. — Nachweis und Bestimmung 271. — Bestimmung 117; neben anderen Metallen 343; in Normalzement 452; in Portlandzement 453; in natürlichen Wässern, Bodenauszügen und Schlamm 280. — Trennung, von Lithium 273; von Erdalkalien 424. — Auffindung 429.
Alkali-Kalk-Gläser, an Eisenoxyd arme, Bestimmung von Selen 353.
Alkohol, Nachweis von Benzol 140. — Siehe auch unter Äthylalkohol.
Alkohole, Identifizierung mit 2,4,6-Trinitrobenzoylchlorid 136. — Sulfurierte, Nachweis und Bestimmung 147, 148. — Bestimmung in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln 370, 371. — Untersuchung 140.
Alkoholfraktionen. Bestimmung von Wasser in den bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk erhaltenen Alkoholfraktionen 75.
Aluminium, Mikroreaktion, mit Ammoniummolybdat 195; mit Pikrinsäure 197. — Nachweis in Bauxit 209. — Bestimmung von Gallium 41. — Trennung, von Zink 348; von Beryllium 348; von Magnesium 348; von Chrom und Eisen 438; von Phosphorsäure und Magnesium 444. — Eigenschaften des Tonerde-Alizarinlacks bei der colorimetrischen Bestimmung 120. — Siehe auch unter Tonerde.
Aluminiumoxyd, Bestimmung von Natrium 272.
Ameisensäure, Bestimmung, im Gemisch mit Formaldehyd bei Gegenwart von Jodsäure 55; in Produkten der trockenen Destillation des Holzes 129.
Amide, Bestimmung 231.
Aminosäuren, Titration, in Eisessiglösung 56; elektrometrische 115.
Aminosäurestickstoff von Rahm und Butter, Bestimmung 366.
Aminostickstoff, Bestimmung in Meerwasser 9.
Ammoniak, Nachweis 428. — Bestimmung, in Meer- und Süßwasser 5; in Messingbädern 299; in dunklen und gefärbten Flüssigkeiten 299. — Entfernen mit Formol 270, 343.
Ammoniakate, Zersetzung durch Formaldehyd 344.

Ammonium, Tüpfelreaktion 117. — Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Mikrobestimmung 117.
Ammoniummolybdat, Reagens auf Metall-Kationen 195.
Ammoniumsalze, Entfernen mit Formol im qualitativen und quantitativen Analysengang 270, 343.
Ammoniumsulfatserum von Milch, Verwendung bei serologischen Untersuchungen 357.
Ammoniumsulfidgruppe, Auffindung der Kationen 429. — Entfernen des Phosphat-Ions 429.
Analyse, chemische, Anwendung der Polarographie 266. — Verwendung von Styrylfarbstoffen in der Mikroanalyse 201.
Analysengang, qualitativer 161.
Anionen, Trennung 345, 428.
Anisaldehyd, polarographische Bestimmung 270.
Anorganische Substanzen, Fehlermöglichkeiten bei der Arsenbestimmung 303.
Antimon, Nachweis in organischen Stoffen 34.
Apfelsinensaft, Bestimmung der Citronensäure 131.
Archivpapier, schwedisches, Bestimmung des Säuregrades und der Kupferzahl 294.
Arsen, Nachweis, im qualitativen Analysengang 422; in organischen Stoffen 34; in Arzneimitteln 79. — Vorrichtung zum toxikologischen Nachweis 303. — Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung in organischen und anorganischen Substanzen 303.
Arsenat-Ion, Nachweis 345.
Arsenige Säure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 250. — Bestimmung neben Arsensäure, Selensäure und seleniger Säure 171.
Arsenik, Gehalt in indischen Lebensmitteln 214.
Arsenit-Ion, Nachweis 345.
Arsensäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 250. — Bestimmung neben arseniger Säure, Selensäure und seleniger Säure 171.
Arsenwasserstoff, Nachweis 428. Mikrobestimmung 207.
Arzneiliche Zubereitungen, Nachweis von Glycerin 301. — Bestimmung von elementarem Schwefel 240.
Arzneimittel, Prüfung 79.
Asche, Bestimmung in Rohzuckern, Zwischenprodukten und Melassen 218.
Ascorbinsäure, Bestimmung mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol 448.
Atomgewicht, Bestimmung, des Kohlenstoffs 35; des Rubidiums 36; des Gadoliniums 37; des Bleis 37; des Urans 37; des Sauerstoffs 38; des Wasserstoffs 39; des Neons 39; des Galliums, Germaniums, Silbers, Cadmiums 39.
Atophan, Bestimmung in Gegenwart von Acetylsalicylsäure und Salicylsäure 134.

Bakterienkulturmedien. Analyse kleiner Gasmengen 192.
Barium, Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung im Analysengang 422, 424. — Titration 431.
Bariumoxalat 434.
Basen, potentiometrische Titration 113, 117.
Baustoffe, hydraulische, Bewertung des Zementes 463.
Bauxit, Nachweis von Aluminium 209.
Benzaldehyd, polarographische Bestimmung 269.
Benzin, Nachweis 303.
Benzol, Nachweis 303; in Alkohol 140.
2-Benzylpyridin, Herstellung zum Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen 94.
Beryllium, Mikronachweis mit Dipikrylamin 198. — Trennung, von Aluminium 348; von Eisen 349. — Flammenfärbung an gekühlten Reagensgläsern 431.
Beschleuniger, Bestimmung in Kautschuk 74.
Beschwerungseffekt (Abhängigkeit der Reaktionsempfindlichkeit vom Molekulargewicht des Reagenses) 202.
Bestimmungsmethoden, quantitative, Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit 385.
Beton, Bestimmung der Zuschläge 459.
Bichromat, Bestimmung von Chrom 440.
Biegefestigkeit von Zement, Bestimmung 462.
Bier, Nachweis, von Saponin 445; von Saccharin und Dulcin 62; von Stärke 63. — Bestimmung der Bitterkeit 61.

Bierroherzeugnisse, Untersuchung 60.
Bierwürze, Farbbestimmung 60.
Bimetall-Elektrodensystem als automatischer Bürettenschluß am Titrationsendpunkt 114.
Birektifikator 212.
Bitterkeit von Bier, Bestimmung 61.
Bitterkraft von Hopfen, Bestimmung 61.
Blausäure, chemisch-toxikologischer Nachweis 303.
Blei, Mikronachweis, mit Pikrinsäure 197; mit Dipikrylamin 198. — Bestimmung 279; in Konserven 215; in Konservenbüchsen-Verzinnungen 370; Mikrobestimmung 206. — Atomgewicht 35, 37.
Bleiserum, Refraktion 357.
Blutserum, Bestimmung von Lecithin 170.
Boden, oxydierender und reduzierender, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 76. — Wasserstoffelektrode und Glaselektrode für Bodenmessungen 77.
Bodenauszüge, Bestimmung, von Sulfat 279; von Alkalien 280.
Borsäure, Mikronachweis 204. — Mikrobestimmung 206.
Brandstiftungen, Nachweis 302.
Braugerste, Bestimmung von Wasser und Eiweiß 60.
Brausepulver, Bestimmung von Piperazin 217.
Brom, Nachweis 350; Mikronachweis in einem Tropfen 23.
Bromat, Nachweis 121, 350, 351; in Bromid 351. — Bestimmung 350; polarographische 267.
Bromid, Nachweis von Bromat 351. — Bestimmung 120.
Bromwasserstoffsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 249.
Bromzahl von Ölsäure, Bestimmung 58.
Bürettenschluß, automatischer, am Titrationsendpunkt 114.
n-Butanol, Bestimmung in wäßriger Lösung neben Aceton und Äthylalkohol 141, 142.
Butter, Nachweis von Kupfer 365. — — Bestimmung von Wasser 408. Gehalt an Aminosäurestickstoff 366.
Butterfett, Konstanten 366.
Buttermilch, kondensierte, Bestimmung von Milchsäure und der Milchtrockenmasse 356.
Buttersäure, Bestimmung, in den Essigsäuren des Handels 65; in Essigsäure 134.
Butterschmalz, Nachweis von Kupfer 365.

Cadmium, Reaktion mit Permanganat-Ion 197. — Nachweis 343. — Bestimmung 270; Mikrobestimmung mit 8-Oxychinolin 204. — Bestimmung und Trennung von Zink 1.
Caesium, Nachweis mit Phosphormolybdänsäure 270; Mikronachweis, mit Dipikrylamin 198; neben Rubidium und Kalium 199.
Calcium, Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung als Oxalat 433; als Oxyd 433; im Analysengang 422, 424.
Calciumacetatserum, Refraktion 357.
Calciumcarbonat, Analyse von Mischungen mit Kalkalaun 435. — Einfluß auf die Stabilitätsprüfung der Nitrocellulose 281.
Calciumcaseinat, Bestimmung von Wasser 408.
Calciumoxalat 434.
Calciumsalze, polarographische Bestimmung 267.
Calorien, Bestimmung des Gehaltes von Mittagessen 446.
Campher, Bestimmung in Mischungen von Methylsalicylat und Menthol 381.
Captax, Bestimmung, in Gummigemischen 74; in Kautschuk 75.
Carbonat-Ion, Nachweis 345.
Casein, Nachweis in Papier 290. — Bestimmung, von Wasser 408; in Milch 361, 362.
Cellulose, Bestimmung 289. — Untersuchung 235.
Celluloseacetatlösung, acetonische, Messung der Viscosität 190.
Cer, Reaktion mit Methylenblau 49. — Bestimmung mit Pyrogallol oder Gallussäure 49.
Ceronitrat, Mikroreaktion mit Ammoniummolybdat 196.
Chlor, Nachweis neben Fluor als Chromylchlorid 345; Mikronachweis in einem Tropfen 23. — Freies, Bestimmung in gechlortem Wasser 369.
Chlorat, Nachweis und Bestimmung 121, 350.
Chlorcalciumserum von Milch, Refraktion 357, 363.

Chlorid, Bestimmung neben Sulfat 120. — Titration mit Quecksilber II-nitrat 349.
Chlorid-Ionen, Bestimmung neben Sulfid- und Rhodanid-Ionen 113.
Chlorwasserstoffsäure, Trennung von Ferrocyan- und Ferricyanwasserstoffsäure 431. — Siehe auch unter Chlorid.
Chrom, Bestimmung, in Chromoxyd 346; in Chromsäure und Verchromungsbädern 437; in Chromit 437; in Titanoxyd 438; in Stahl 439; in Chrom-Wolfram-Stahl 440; neben Mangan in Eisenlegierungen 440. — Trennung von Aluminium und Eisen 438. — Oxydation von dreiwertigem zu vierwertigem 436. — Verhalten zu o-Oxychinolin 91.
Chromat, Nachweis 121.
Chromerze, Analyse 437.
Chromit, Bestimmung von Chrom 437. — Analyse 438.
Chrom-Nickel-Legierungen, Analyse unter Anwendung von Perchlorsäure 440.
Chrom-Nickel-Stähle, Bestimmung, von Selen 128; von Niob 277; von Chrom 439.
Chromoxyd, Bestimmung von Chrom 346.
Chromsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 249. — Bestimmung von Chrom 437.
Chromstahl, Bestimmung von Chrom 439.
Chrom-Wolfram-Stähle, Bestimmung von Chrom und Wolfram 440.
Citrat, Bestimmung in Lösungen 131.
Citronensäure, Nachweis 130. — Bestimmung, in Pflanzenstoffen 131; in Milch 362.
Coffein, Bestimmung, in coffeinfreiem Kaffee 148; in coffeinfreien Kaffeesorten 149; in coffeinfreiem und coffeinhaltigem Kaffee 447.
Cumarin, Farbprobe in Melilotusarten 217.

Dauererhitzung von Milch, kremometrische Probe und Phosphatasepprobe zur Kontrolle 359.
Destillationsapparat 185.
Destillationsrückstände, Bestimmung von Divinyl und Pseudobutylen 75.
Destillatprüfer 212.
Destillierapparate 212.
Dextrin, Bestimmung, neben Glucose und Maltose in Stärkesirup 222; in Maissirup 223.
Dextrose, Bestimmung in Maissirup 223.
Diastase, Bestimmung in Grünmalz 61.
Diastatische Kraft, Bestimmung in Gerstengrünmalzen 60.
β, β'-Dichlordiäthylsulfid, Bestimmung 107.
Dicksaft, Bestimmung der Asche zur Berechnung der Melasse 219.
Dinasgegenstände, Bestimmung des spezifischen Gewichtes 464.
Diphenylguanidin, Bestimmung 75.
Diphenylsulfid, Bestimmung von Schwefel 138.
Dipikrylamin, Reagens auf Kationen 197. — Herstellung 274.
Disaccharide, jodometrische Bestimmung 228.
Divinyl, Bestimmung in Destillationsrückständen und Kondensaten 75.
Dolomite, Bestimmung von Magnesiumoxyd in Gegenwart von Calcium 453.
Drogen, Bestimmung der ätherischen Öle 80.
Druckfestigkeit von Portlandzement, Bestimmung 462.
Druckfirnisse, Bestimmung der Viscosität 381.
Düngemittel, Bestimmung der Phosphorsäure 442.
Dulcin, Nachweis in Bier 62.
Duponol, Untersuchung 147.

Eier, Nachweis der Kieselsäure 214. — Bestimmung des Gehaltes in Teigwaren 168.
Eierlikör, Bestimmung von Lecithin 170.
Eingeweide, Bestimmung von Quecksilber 383.
Eisen, Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung, von Phosphor 443; in Lebensmitteln 217; oxydimetrische 396; in Ferrisalzen 398; polarographische 268; verzinntes, Bestimmung der Dicke 300. — Trennung, von Gallium 41; von Aluminium und Chrom 438; von Beryllium 349.
Eisenlegierungen, Bestimmung von Chrom und Nickel neben Mangan 440.

Eiter, bakteriologischer Nachweis in roher und erhitzter Milch 359.
Eiweiß, Bestimmung, in Braugerste 60; in Gerstengrünmalz 60.
Elektroden, Vorrichtung zur Befestigung bei potentiometrischen Titrationen und p_H-Messungen 114.
Elektrolyte, Mikrozelle zur Messung der Leitfähigkeit in schwerem Wasser 190.
Elektrotüpfelanalyse 199.
Elemente, Nachweis in organischen Stoffen 31; verwandte, Nachweis nebeneinander in einem Tropfen 16. — Trennung durch Destillation 184. — Seltene, Flammenfärbungen 431.
Enzyme, Untersuchung 150.
Erbium, Reindarstellung 48.
Erdalkalien, Nachweis im qualitativen Analysengang 422. — Trennung von Alkalien 424. — Auffindung 429.
Erden, seltene, Trennung mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse 48. — Reindarstellung 48.
Erweichungspunkt, Bestimmung von Stahlwerksteeren 154.
Erze, Bestimmung, von Kobalt 127; von Thallium 312.
Essig, Untersuchung 64.
Essigsäure, Bestimmung, von Buttersäure und Propionsäure 134; des Handels, Bestimmung der Buttersäure 65; potentiometrische in Gegenwart von p-Oxybenzoesäure 114.
Ester, Bestimmung in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln 370, 371.
Europium, Trennung von anderen seltenen Erden 48.
Extrakt, von Gerste, Mais und Reis, Bestimmung 60; von Wein, Bestimmung 413; wäßriger, Bestimmung in coffeinfreiem und coffeinhaltigem Kaffee 447.
Extraktion, heiße, Apparat 262.

Farbindikatoren, Auswahl durch potentiometrische Vortitration für Titrationen 114.
Fasern, gebleichte und ungebleichte, Bestimmung in Zellstoff und Papier 284.
Fehlingsche Lösung, Einstellung 225.
Ferricyanwasserstoffsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 250. — Trennung von Chlorwasserstoff-, Rhodanwasserstoff- und Ferrocyanwasserstoffsäure 431.
Ferrisalze, oxydimetrische Bestimmung von Eisen 398.
Ferrocyanwasserstoffsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 250. — Trennung von Ferricyanwasserstoffsäure, Chlorwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure 431.
Festigkeit von Zement, Bestimmung gegenüber salzhaltigen Wassern 463.
Fett, Bestimmung in Schokolade und Kakao 448. — Apparat zur Extraktion 263, 265.
Feuchtigkeit, Bestimmung, in Gerstenmalz 61; in Futtermitteln 158. — Einfluß auf die Stabilitätsprüfung der Nitrocellulose 281. — Apparat zur Bestimmung 263, 265.
Feuerfeste Massen, Bestimmung von Natrium 272.
Filme, weiße, Tonometer zum Studium von Farbe und Glanz 377.
Flammenfärbungen von seltenen Elementen 431.
Fleischeiweißstoffe, Bestimmung der Veränderungen mittels der Verdauung durch Pankreatin 150.
Fleischsorten, Nachweis der Kieselsäure 213.
Flores Cinae, Nachweis von Santonin 80.
Flüssigkeiten, flüchtige, Nachweis und Bestimmung in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln 370. — Dunkle und gefärbte, Bestimmung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff 299. — Apparat, zur fraktionierten Destillation 184; zur mikroskopischen Messung der Viscosität 188.
Flugstaub von Kiesröstöfen, Bestimmung von Thallium 312.
Fluor-Ion, Nachweis 345. — Entfernen im qualitativen Analysengang 342.
Fluorsilicat-Ionen, Entfernen im qualitativen Analysengang 342.
Flußfische, Arsenikgehalt 214.
Formaldehyd, Bestimmung im Gemisch mit Ameisensäure bei Gegenwart von Jodsäure 55; polarographische 268. — Entfernen von Ammoniak und Ammonsalzen mit

Formol 270, 343. — Zersetzung komplexer Ammoniakate durch Formaldehyd 344.
Formol siehe Formaldehyd.
Formylcellulose, Bestimmung der Formylgruppe 282.
Formylgruppe, Bestimmung in Formylcellulose 282.

Frauenmilch, Nachweis von Kuhmilch 358. — Bestimmung von Stickstoffsubstanzen 365. — Unterscheidung von Kuhmilch 364, 365.
Fruchtsäfte, Nachweis von bromhaltigen Konservierungsmitteln 217.
Fruchtzucker, Bestimmung in Zuckermischungen 223.
Fructose, Nachweis in Milchzucker 231. — Bestimmung 228; mit Müllerscher Lösung 225; von Wasser 417; in Maisgewebeteilen 229. — Tabellen über Reduktionswerte 223. — Zersetzung im Quarzlicht bei Gegenwart von Pyridin 148.
F-Säure. Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur des Phenol-Wasser-Gemisches durch ein Gemisch von Schaeffer- und F-Säure 57.
Fumarsäure, halogenometrische Bestimmung 95; in Gegenwart von Bernstein-, l-Äpfel-, Brenztrauben- und Oxalessigsäure 316; in enteiweißtem Taubenbrustmuskelsaft 331.
Futtermittel, Bestimmung der Feuchtigkeit 158.

Gadolinium, Reindarstellung 48, 49. — Atomgewicht 35, 37.
Galactose, Bestimmung 228.
Gallium, Bestimmung in Aluminium 41. — Trennung, von Indium 39; von Thallium 40; von Eisen 41.
Galtstreptokokken, bakteriologischer Nachweis in roher und erhitzter Milch 359.
Gase, Nachweis 428. — Analyse kleiner Mengen aus Bakterienkulturmedien 192.
Gasschwefel, Ermittlung 192.
Gefrierpunkt von Milch, Bestimmung 356, 357.
Gefrierpunktserniedrigung von Milch von Herden während des Zeitraumes von einem Jahr 363.
Gemüse, Arsenikgehalt 214.
Genußmittel, Nachweis von Saponin 444. — Siehe auch unter Lebensmittel.
Gerstenextrakt, Bestimmung 60.
Gerstengrünmalz, Bestimmung der diastatischen Kraft 60.
Gerstenmalz, Bestimmung der Feuchtigkeit 61.
Getränke, Nachweis von Saponin 444.
Gläser, Bestimmung von Selen 353.
Glaselektrode für Bodenmessungen 77.
Glucose, Bestimmung 227, 228, 229; neben Maltose und Dextrin in Stärkesirup 222; neben Lactose 361; von Wasser 415; in Maisgewebeteilen 229; in Sirupen 220.
Glycerin, Nachweis in Lebensmitteln, arzneilichen und kosmetischen Zubereitungen 301. — Bestimmung, von Wasser 413; in Leinölproben 252; in Linoxyn 253. — Beeinflussung des Glycerinradikals durch die Oxydation des Leinöls zu Linoxyn 251. — Messung der Viscosität 190.
Gold, Mikroreaktion 203. — Nachweis und Bestimmung in Lösungen 122. — Flammenfärbung 431.
Grünmalz, Bestimmung der Diastase 61.
Güte, methodische und wirtschaftliche von quantitativen Bestimmungsmethoden 385, 386.
Gummi, Apparat zur Extraktion 264.
Gummierte Stoffe, Bestimmung des Vulkanisationsgrades 76.
Gummigemische, Bestimmung von Captax 74.
Guttapercha, Bestimmung 76.

Hackfleisch, Nachweis des Wasserzusatzes 214.
Härte, Bestimmung in natürlichen Wässern 280.
Haferkakao, Ermittlung von Kakao 149.
Halogene, Nachweis und Bestimmung 349. — Bestimmung 120. — Potentiometrische Titration 115.
Hartgummi, Bestimmung der Schwefelwasserstoffbildung 246.
Harze, Bestimmung 76. — Apparat zur Extraktion 263, 264.
Harzseifen, Nachweis 291.
Havarie, Nachweis in Lebensmitteln 446.
Heberpipetten 186.
Hefe, Prüfung 80.
Heliotropin, polarographische Bestimmung 270.

n-Hexan, Trennung von den Isomeren 137.
Hexanitrodiphenylamin siehe Dipikrylamin.
Himbeersaft, Analyse 232.
Holz, Bestimmung der Ameisensäure in Produkten der trockenen Destillation 129.
Holzschliff von Papier, Bestimmung 293.
Honig, Überwachung des Verkehrs mit Honig 63. — Bedeutung der Fiehe-Reaktion für die Analyse 64.
Honigdiastase, Ermittlung des Wirkungswertes 63.
Hopfen, Bestimmung der Bitterkraft 61.
Humulon, Bestimmung im Hopfen 61.
Hydratationswärme, Apparat zur Bestimmung im Zement 456.
Hydrierung, katalytische, kleiner Substanzmengen, Apparat 270.

Indium, Bestimmung 42; in Zahnlegierungen 42. — Trennung von Gallium 39.
Indiumchlorid. Extraktion mit Äther 43.
Indol, Bestimmung durch Dialyse 138.
Inulin, Apparat zur Extraktion 264.
Invertase, Bestimmung der Aktivität 151.
Invertzucker, Bestimmung, in Gegenwart von Rohzuckern 227; in Rohzucker 226.
Iridium, Bestimmung und Trennung von den anderen Platinmetallen 126.
Isopropylalkohol, Bestimmung neben Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol 143.

Jod, Mikronachweis in einem Tropfen 23.
Jodate, Bestimmung 350; polarographische 267.
Jodid, Bestimmung 121; kleiner Mengen in Gegenwart anderer Salze 351.
Jodwasserstoffsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 248.

Käse, Bestimmung der Feuchtigkeit 364. — Untersuchung des Einflusses des Reifungsgrades auf den Fettgehalt 64.
Kaffee, coffeinfreier, Bestimmung von Coffein 148, 149; coffeinfreier und coffeinhaltiger, Bestimmung von Coffein und wäßrigem Extrakt 447. — Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem Kaffee 447.
Kaffein siehe Coffein.
Kakao, Nachweis der Kieselsäure 214. — Ermittlung in Haferkakao 149. — Bestimmung von Fett 448.
Kalisalze, ammoniakhaltige, Bestimmung von Kalium 160.
Kalium, Nachweis 117, 344; kleiner Mengen 118; mit Phosphormolybdänsäure 270; Mikronachweis, neben Natrium und Magnesium in einem Tropfen 16, 17, 18; neben Thallium und Rubidium 198; neben Caesium und Rubidium 199; mit Dipikrylamin 197. — Bestimmung, mit Dipikrylamin 274; neben Natrium und Magnesium 274; im Analysengang 422, 424; in Silicaten 272; in Mischdüngern 158; in ammoniakhaltigen Kalisalzen 160; maßanalytische 274. — Verhalten von Magnesium-Uranylacetat gegenüber Kaliumsalzlösungen 271.
Kaliumbromat, Nachweis in Kaliumjodat 121.
Kaliumchlorat, Nachweis in Kaliumjodat 121.
Kaliumjodat, Nachweis von Kaliumchlorat und Kaliumbromat 121.
Kalk, Bestimmung, in Zement 449; in Portlandzementklinkern 450.
Kalkalaun, Bestimmung der Kohlensäure 435. — Analyse von Mischungen mit Calciumcarbonat 435.
Kalkhydrat, Bestimmung in erhärteten Zementen und Zement-Traßmischungen und in erhärteten Kalk-Traßmischungen 451.
Kalksteine, dolomitisierte, Bestimmung von Magnesiumoxyd in Gegenwart von Calcium 453.
Kalk-Traßmischungen, Bestimmung des gebundenen Kalkhydrats 451.
Kartoffelflocken, Bestimmung, von Wasser 216; von Schalenteilen 216.
Kartoffelpülpe, Bestimmung der Stärke 67.
Kartoffelstärkeerzeugung, Kontrolle der Auswaschstation 66.
Kationen, Mikroreaktion mit Ammoniummolybdat 195. — Mikronachweis mit Dipikrylamin 197. —

Trennung ohne Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium 422; Halbmikrotrennung 428. — Auffindung der Kationen der Ammoniumsulfidgruppe, der Erdalkalien und Alkalien 429. — Qualitative Analyse 342. — Auffindung der Kationen der I. Untergruppe der IV. Gruppe 343.
Kauri-Butanol-Probe auf Lösungsfähigkeit 378.
Kautschuk, Bestimmung 76; von Schwefel 71; von metallischem Natrium 74; von Beschleunigern 74; von Wasser in den bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk erhaltenen Alkoholfraktionen 75. — Apparat zur Extraktion 263, 265.
Ketone, Identifizierung 135.
Kiese, Bestimmung von Schwefel 433.
Kieselsäure, Nachweis in Lebensmitteln 213. — Bestimmung, in Silicatmineralien 210; in Chrom-Nickel-Legierungen 440; in Zementrohmehl 453.
Knochenkohle, Entfärbungsvermögen 222.
Kobalt, Nachweis neben Eisen 126. — Bestimmung 126; mit Anthranilsäure 276; in Erzen 127; in Stählen 127; in Mineralwasser 234. — Trennung von Nickel 424.
Kobalticyanid-Ion, Bestimmung 127.
Kochsalz, Bestimmung in Speisesenf 216.
Körperflüssigkeiten, Bestimmung von Lecithin 170.
Kohlendioxyd, Bestimmung, der Dichte 35; in Milch 362. — Siehe auch unter Kohlensäure.
Kohlensäure, Bestimmung, der bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk gebildeten Kohlensäure 75; in Kalkalaun 435. — Siehe auch unter Kohlendioxyd.
Kohlenstoff, Nachweis in organischen Stoffen 31. — Freier, Bestimmung in Stahlwerksteeren 157. — Atomgewicht 35. — Apparat zur Bestimmung 338.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln 370, 371.
Koks, Bestimmung in Säureteeren 152.
Kolloide, Anwendungsgebiete 302.
Kondensate, Bestimmung von Divinyl und Pseudobutylen 75.
Kondensmilch, Bestimmung der Feuchtigkeit 364.
Konserven, Nachweis von Microbin 215. — Bestimmung, von Kupfer 215; von Blei 215.
Konservenbüchsen-Verzinnungen, Bestimmung von Blei 370.
Konservierungsmittel, Nachweis in Schmelzkäse 64; bromhaltige, Nachweis 217.
Kosmetische Zubereitungen, Nachweis von Glycerin 301.
Küchenabfälle, Einfluß der Fütterung auf die Qualität des Speckes 216.
Kuhfleisch, Arsenikgehalt 214.
Kuhleber, Arsenikgehalt 214.
Kuhmilch, Nachweis in Frauenmilch 358. — Unterscheidung von Frauenmilch 364, 365. — Prüfung im Woodschen Licht 366.
Kuhniere, Arsenikgehalt 214.
Kunsthonig. Überwachung des Verkehrs mit Kunsthonig 63. — Bedeutung der Fiehe-Reaktion für die Analyse 64.
Kupfer, Reaktion mit Permanganat-Ion 197. — Nachweis, in Milch 365; in Butter und Butterschmalz 365. — Bestimmung, als Oxyd 270; mit Anthranilsäure 276; in Quark 366; in Konserven 215; in Mineralwasser 234; jodometrische 278; photometrische in Stählen 25. — Bestimmung und Verteilung in neuseeländischer Milch 365. — Potentiometrische Titration 111, 112. — Einstellung von Natriumthiosulfatlösungen gegen Kupfer 278.
Kupferserum, Refraktion 357.
Kupferzahl von Papier, Bestimmung 294, 295.

Lackverdünnungsmittel, Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteln und flüchtigen Flüssigkeiten 370. — Kauri-Butanolprobe 378.
Lactose, Bestimmung 228.
Lebensmittel, Nachweis, von Glycerin 301; der Havarie 446; stufenphotometrischer der Kieselsäure 213. — Bestimmung, von Magnesium und Eisen 217; von Zink 445; indische, Bestimmung des Arsenikgehaltes 218; flüssige, Bestimmung der Trockensubstanz 403. — Siehe auch unter Nahrungsmittel.

Lecithin, Reaktion 168. — Bestimmung in Schokolade, Eierlikör, Körperflüssigkeiten, Blutserum 170.
Legierungen, Bestimmung von Blei neben Zinn 370.
Leimung von Papier, Prüfung und Theorie 291.
Leinöl, Bestimmung von Glycerin 252. — Beeinflussung des Glycerinradikals durch die Oxydation zum Linoxyn 251.
Leinwand, mit Acetylcelluloselack bedeckte, Prüfung 380.
Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden, Kennzeichnung 385.
Leitfähigkeit von Elektrolyten, Mikrozelle zur Messung in schwerem Wasser 190.
Leitungswasser, Bestimmung von Silber 367.
Lignin, Reaktion 135.
Linoxyn, Bestimmung, von Glycerin 253; des aktiven Sauerstoffs 259. — Beeinflussung des Glycerinradikals durch die Oxydation des Leinöls zum Linoxyn 251.
Lithium, Nachweis 344. — Bestimmung 273. — Trennung von Alkalien und Calciumchlorid 273.
Lithographenfirnis, Bestimmung der Viscosität 381.
Lösungsmittel, Nachweis und Bestimmung in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnungsmitteln 370.
Lösungstemperatur des Phenol-Wasser-Gemisches, Erniedrigung durch ein Gemisch von Schaeffer- und F-Säure 57.
Lösungswärme von Zement, Messung 454.
Luft, Bestimmung von Schwefelwasserstoff 241.

Magermilch, Fluorescenzprobe 366. — Phosphataseprobe 360.
Magnesium, Nachweis 344; mit 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon 435; Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung 433, 436; als Oxyd in Gegenwart von Ammonsalzen 436; neben Kalium und Natrium 274; in Lebensmitteln 217; in natürlichen Wässern 280. — Trennung, von Aluminium 348; von Aluminium und Phosphorsäure 444.
Magnesiumoxalat 434.
Magnesiumoxyd, Bestimmung in Gegenwart von Calcium in Zementen, Dolomiten und dolomitisierten Kalksteinen 453.
Magnesiumsalze, polarographische Bestimmung 267.
Magnesiumsulfat, Mikrobestimmung 205.
Magnesium-Uranylacetat, Verhalten gegen Natrium- und Kaliumsalzlösungen 271.
Mais, Bestimmung des Extraktes 60.
Maisgewebeteile, Bestimmung von Glucose und Fructose 229.
Maissirup, Bestimmung von Dextrin, Maltose und Dextrose 223.
Maltose, Bestimmung 228; neben Glucose und Dextrin in Stärkesirup 222; in Maissirup 223.
Malz, Prüfung 61.
Malzextrakt, Bestimmung 230.
Mangan, Reaktion 178; Mikroreaktion mit Ammoniummolybdat 196. — Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung, in Trink- und Nutzwasser 368; in Eisenlegierungen 440; in Chrom-Nickel-Legierungen 440. — Verwendung als Katalysator bei der Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumbromat 391.
Manganerze, Bestimmung der Tonerde 120.
Markvolumen von Zuckerrüben, Bestimmung 231.
Marmeladen, Nachweis von Microbin 215.
Marzipanmassen, Spaltung von Rohrzucker durch Invertasepräparate 232.
Massen, feuerfeste, Bestimmung von Natrium 272.
Mastitis, Feststellung durch den Chlorgehalt der Milch 357.
Meerwasser, Bestimmung, des Aminostickstoffs 9; von Uran 50. — Analyse der Stickstoffverbindungen 5.
Mehl, Nachweis von Saponin 445. — Bestimmung der Zuckerbildung 221.
Melasse, Bestimmung, der Asche 218, 219; von Zucker 220; von Schwefeldioxyd 230. — Berechnung des Zuckerverlustes 229.
Melilotsäure, Farbprobe in Melilotusarten 217.
Melilotusarten, vergleichende Farbprobe auf Cumarin und Melilotsäure 217.

Menthol, Bestimmung in Mischungen von Methylsalicylat und Campher 381.
Mercaptobenzothiazol, Bestimmung in Gummigemischen 74.
Messingbäder, Bestimmung von Ammoniak 299.
Metalle, Mikronachweis mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung in Milcherzeugnissen 366. — Seltene, Bestimmung und Trennung 39.
Metall-Ionen, Ausfällung 270.
Methodische Güte einer quantitativen Bestimmungsmethode 385.
Methylalkohol, Nachweis und Bestimmung 143. — Bestimmung, neben Äthyl-, Isopropyl- und Propylalkohol 143; von Aceton 137.
Methylenblau, Bestimmung der Konzentration in Lösungen 136.
Methylsalicylat, Bestimmung in Mischungen von Menthol und Campher 381.
Microbin, Nachweis und Bestimmung in Nahrungsmitteln 215.
Mikrobüretten 187.
Mikrodestillationsapparat 185.
Mikrofilter 186.
Mikrofiltrationsapparat 187.
Mikrogasanalyse 192.
Mikrosublimation 184.
Mikrozelle zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in schwerem Wasser 190.
Milch, Nachweis, der Kieselsäure 213; der Wässerung 213; der Verfälschung durch Bestimmung der Dichte und Viscosität 355; der Erhitzung 360; von Kupfer 365; von Urin 367; bakteriologischer von Eiter und Galtstreptokokken 359. — Bestimmung, der Milchgerinnungszeit 356; des Gefrierpunktes 356, 357; der Trockensubstanz 407, 410; von Stickstoff 361, 365; von Casein 361, 362; von Kohlendioxyd 362; von Citronensäure 362; der Feuchtigkeit von Verarbeitungsprodukten 363. — Prüfung im Woodschen Licht 366. — Berechnung des zugesetzten Wassers aus der Bestimmung des Gefrierpunktes 356. — Chlorgehalt von Milch als Anzeichen von Mastitis 357. — Ammoniumsulfatserum bei serologischen Untersuchungen 357. — Bedeutung des Milchagars bei der Untersuchung roher und pasteurisierter Milch 358. — Standardzahlen 359. — Kremometrische Probe und Phosphataseprobe zur Kontrolle der Dauererhitzung 359. — Hygienische Kontrolle 359. — Gefrierpunktserniedrigung der Milch von Herden während eines Jahres 363. — Verteilung von Kupfer 365.
Milchagar, Bedeutung bei der Untersuchung von roher und pasteurisierter Milch 358.
Milcherhitzung, Nachweis 360.
Milcherzeugnisse, Bestimmung von Metallen 366.
Milchfett, Identifizierung und Bestimmung 361. — Konstanten 366.
Milchgerinnungszeit, Bestimmung 356.
Milchprodukte, Standard-Zahlen 359.
Milchpulver, Bestimmung von Wasser 367.
Milchsäure, Bestimmung in kondensierter Buttermilch 356.
Milchschokolade, Untersuchung 149.
Milchseren, eiweißfreie, Herstellung 357. — Refraktion 357.
Milchtrockenmasse, Bestimmung in kondensierter Buttermilch 356.
Milchzucker, Nachweis von Saccharose und Fructose 231. — Bestimmung von Wasser 409.
Mineralien, Nachweis von Rhenium 52.
Mineralwasser, Bestimmung, von Schwermetallen 232; der Kieselsäure 214.
Mischdünger, Bestimmung von Kalium 158.
Mischungsverhältnis von Zement, Bestimmung 459, 461.
Mittagessen, Bestimmung des Caloriengehaltes und der chemischen Zusammensetzung 446.
Molekulargewicht, Apparat zur Bestimmung nach der Campher-methode 188.
Molybdän, volumetrische Bestimmung 52.
Molybdänsäure, Bestimmung neben Phosphorsäure 443.
Monosaccharide, jodometrische Bestimmung 228.
Mutterkorn, Analyse 80.
Nährstoffe, Ermittlung im Mittagessen 446.
Nahrungsmittel, Nachweis von Saponin 444. — Nachweis und Bestimmung von Microbin 215. — Bestimmung von Kupfer 215. — Siehe auch unter Lebensmittel.

Naphthalin, Bestimmung in Stahlwerksteeren 157.
Narkoseäther, Prüfung auf Verwendbarkeit in den Tropen 300.
Natrium, Nachweis 344; Mikronachweis neben Kalium und Magnesium in einem Tropfen 16, 17, 18. — Bestimmung, neben Magnesium und Kalium 274; in geglühtem Aluminiumoxyd und feuerfesten Massen 272; in Silicaten 272; im Analysengang 422, 424; metallisches, Bestimmung in synthetischem Kautschuk 74; Mikrobestimmung 119. Verhalten von Magnesium-Uranylacetat gegenüber Natriumsalzlösungen 271.
Natriumchlorid siehe unter Kochsalz.
Natriumchloridlösungen, natürliche und künstliche, Bestimmung von Sulfat 433.
Natriumsulfat, Verwendung zur Entwässerung von flüssigen Lebensmitteln 403. — Reindarstellung 404.
Neodym, Trennung von Samarium 48.
Neon, Atomgewicht 39.
Nickel, Reaktion 196, 197. — Bestimmung 126, 270; in Gegenwart von Kupfer 126; neben Mangan in Eisenlegierungen 440; mit Anthranilsäure 276; in Chrom-Nickel-Legierungen 440; in Mineralwasser 234; photometrische in Stählen 25. — Trennung von Kobalt 424.
Niob, Bestimmung in Stahl 277.
Nitrat, Nachweis mit Xylenol 81.
Nitratstickstoff, Bestimmung im Meerwasser 11.
p-Nitrobenzhydrazid, Reagens auf Aldehyde und Ketone 135.
Nitrocellulose, Bestimmung der Feinheit 235. — Einfluß von Feuchtigkeit und Calciumcarbonat auf die Stabilitätsprüfung 281.
Nitrocelluloselacke, Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteln und flüchtigen Flüssigkeiten 370. — Analyse 377.
Normalzement, Bestimmung der Alkalien 452.
Normendruckfestigkeit von Zement 462.
Nutzwasser, Bestimmung von Mangan 368.

n-Octan, Trennung von den Isomeren 137.
Öle, ätherische, Bestimmung in Drogen 80. — Apparat zur Extraktion 263, 266.
Ölsäure, Bestimmung der Bromzahl 58.
Olivenöl, Verwendung als Schmiermittel für Motoren 152.
Organische Verbindungen, Nachweis, von Kohlenstoff 31; von Wasserstoff 32; von Phosphor 33; von Arsen 34; von Antimon 34; von Thallium 47; von Schwefel 93, 138. — Bestimmung von Schwefel 238. — Fehlermöglichkeiten bei der Arsenbestimmung 303.
Osmium, Bestimmung, neben den anderen Platinmetallen 123; potentiometrische 123.
Oxalat-Ion, Nachweis 345. — Entfernen im qualitativen Analysengang 342.
Oxalsäure, Bestimmung in Pflanzenmaterial 133.
p-Oxybenzoesäure, potentiometrische Titration 114; in Gegenwart von Essigsäure 114.
Oxydimetrie, Anwendung der Reaktion zwischen Formaldehyd und Alkalibisulfiten 396.

Palladium, Bestimmung und Trennung von den anderen Platinmetallen 125.
Papainproben, Bestimmung der Proteinasewirkung 151.
Papier, Nachweis von Tierleim und Casein 290. — Bestimmung, der Weiße 283; von gebleichten und ungebleichten Fasern 284; des Widerstandes gegen Flüssigkeiten 291; des Holzschliffs 293; des Säuregrades und der Kupferzahl 294. — Prüfungen 290. — Wollhaltiges, mikroskopische Analyse 293.
Pelzfarben, Nachweis von p-Phenylendiamin 59.
Pentosane, Analyse 230.
Perchlorsäure, Verwendung bei der Analyse von Chrom-Nickel-Legierungen 440.
Permanganatzahl von Zellstoff, Bestimmung 288.
Petroleum, Nachweis 303.
Pfeffer, schwarzer, Vorkommen von Piperidin 150.
Pflanzenlecithin, Reaktion 170.
Pflanzenmaterial, Bestimmung, der Weinsäure 133; der Oxalsäure 133.

Pflanzenstoffe, Bestimmung von Citronensäure 131.
Pflanzliche Produkte, Bestimmung der Trockensubstanz 215.
Pharmazeutische Proben, Unterscheidung 79.
Phenol, verflüssigtes, Löslichkeit in Wasser 80.
Phenol-Wasser-Gemisch, Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur durch Schaeffer- und F-Säure 57.
2-Phenyl-4-Chinolincarbonsäure siehe Atophan.
p-Phenylendiamin, Nachweis 59.
Phosphat-Ion, Nachweis 345. — Entfernen, im qualitativen Analysengang 342; aus der Ammoniumsulfidgruppe 429.
Phosphor, Nachweis 441; in organischen Stoffen 33. — Bestimmung in Stahl und Eisen 443; Mikrobestimmung 207.
Phosphormolybdate, Löslichkeit 270.
Phosphorsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 250. — Bestimmung 436, 442; neben Molybdänsäure 443. — Trennung, von Metallen 444; von Aluminium und Magnesium 444. — Entfernung im qualitativen Analysengang 204.
Phosphorwasserstoff, Mikrobestimmung 207.
Pikrinsäure, Reagens auf Kationen 197.
Piperazin, Bestimmung in Brausepulvern 217.
Piperidin, Vorkommen in schwarzem Pfeffer 150.
Piperonal, polarographische Bestimmung 270.
Platin, Bestimmung und Trennung von den andern Platinmetallen 124.
Platinmetalle, Untersuchung 123. — Flammenfärbung 431.
Polarographie 266.
Portlandzement, Bestimmung, von Kalk 449, 450; der Alkalien 453; der Lösungswärme 454; der rationellen Zusammensetzung 461. — Prüfung 462.
Portlandzementklinker, Bestimmung von Kalk 450.
Potentiometrische Titrationen 110.
Präzisions-Destillationsapparat 212.
Preiselbeeren, Bestimmung der Citronensäure 131.
Produkte, pflanzliche, Bestimmung der Trockensubstanz 215.
Propionsäure, Bestimmung in Essigsäure 134.
Propylalkohol, Bestimmung neben Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol 143.
Proteinasewirkung von Papainproben, Bestimmung 151.
Protopektin, Apparat zur Extraktion 264.
Pseudobutylen, Bestimmung in Destillationsrückständen und Kondensaten 75.
Puzzolanzemente, Kontrollmethode 463.
Pyridin, gasometrische Bestimmung 148.
Pyrite, Bestimmung von Schwefel 431.

Quark, Bestimmung von Kupfer 366.
Quecksilber, Mikroreaktion, mit Ammoniummolybdat 196; mit Dipikrylamin 199. — Bestimmung, in Sublimattabletten 80; in Eingeweiden 383.
Quecksilberpuffer-Mikrobüretten 187.
Quecksilberserum, Refraktion 357.

Raffinade, Bestimmung 225.
Raffinose, Bestimmung in Zuckerrübenprodukten 221.
Rahm, Nachweis von Kupfer 365. — Phosphataseprobe 360. — Aminosäurestickstoff 366.
Rahmsediment, Prüfung 367.
Reife von Viscose, Bestimmung 285.
Reifungsgrad von Käse, Untersuchung des Einflusses auf den Fettgehalt 64.
Reis, Bestimmung des Extraktes 60.
Rhenium, Farbreaktion 53. — Nachweis 52, 54; in Mineralien 52. Prüfung mit der Sodaperle 53. — Colorimetrische Bestimmung 54. — Trennung von Molybdän 53. Verteilung im gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse 52.
Rhodanid-Ionen, Bestimmung neben Chlorid- und Sulfid-Ionen 113.
Rhodanwasserstoffsäure, Trennung von Ferrocyan- und Ferricyanwasserstoffsäure 431.
Rhodium, Bestimmung und Trennung von den andern Platinmetallen 125.
Rohfaser, Bestimmung 447.
Rohmetalle, Bestimmung von Thallium 312.

Rohmilch, Nachweis in dauererhitzter Milch 360.
Rohrzucker, Spaltung in Saccharoselösungen und Marzipanmassen durch Invertasepräparate 232.
Rohrrohzucker, Bestimmung der reduzierenden Zucker 224.
Rohzucker, Bestimmung 225; von Invertzucker 226; der Asche 218. — Bewertung nach dem Rendement 218. — Verwendung der Analysenquarzlampe zur Untersuchung 221.
Rubidium, Mikronachweis, mit Dipikrylamin 198; neben Caesium und Kalium 199. — Atomgewicht 35, 36.
Rüben, Verwendung der Analysenquarzlampe zur Untersuchung 221.
Rübenschnitzel, Bewertung mit der Analysenquarzlampe 221.
Rückstand, unlöslicher, Bestimmung in Kautschuk 76.
Runkelrüben, Bestimmung der Trockensubstanz 158.
Ruthenium, Bestimmung und Trennung von den andern Platinmetallen 124.

Saccharin, Nachweis in Bier 62.
Saccharose, Nachweis in Milchzucker 231. — Bestimmung 228; mit Invertase oder durch Inversion 219; in Zuckerrübenprodukten 221.
Saccharoselösungen, Spaltung von Rohrzucker durch Invertasepräparate 232.
Säfte, Nachweis von Microbin 215.
Säuregrad von Papier, Bestimmung 294.
Säuren, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfaten 246; organische, Nachweis und Bestimmung 129. — Potentiometrische Titration 113, 117.
Säureteere, Bestimmung des Koksgehaltes 152.
Salben, Bestimmung von Schwefel 240.
Salicylsäure, Unterscheidung von Acetylsalicylsäure 134.
Salpetersäure, Nachweis, mit Xylenol 83; in Gegenwart von Thiosulfat 249. — Bestimmung in Trinkwasser 449.
Salpetrige Säure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 249.
Salzsäure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat 249. — Bestimmung von Schwefelsäure 433.
Samarium, Trennung von Neodym 48. — Reindarstellung 49.
Samen, Arsenikgehalt 214.
Santonin, Nachweis in Flores Cinae 80.
Saponin, Nachweis in Nahrungs- und Genußmitteln 444.
Sauerstoff, aktiver, Bestimmung in Linoxyn 259. — Atomgewicht 38.
Sauerwein, Bestimmung des Extraktes 417.
Schaeffer-Säure. Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur des Phenol-Wasser-Gemisches durch ein Gemisch von Schaeffer- und F-Säure 57.
Schalenteile, Bestimmung in Kartoffelflocken 216.
Schlacke, Bestimmung von Schwefel 431.
Schlamm, Bestimmung, von Sulfat 279; von Alkalien 280.
Schmelzkäse, Nachweis von Konservierungsmitteln 64.
Schmelzpunkt, Mikrobestimmung 184.
Schmiermittel, Verwendung von Olivenöl für Motoren 152.
Schnelldrehwolframstahl, Bestimmung von Chrom 439.
Schokolade, Bestimmung, der reduzierenden Zucker 149; von Lecithin 170; von Fett 448.
Schwefel, Nachweis in organischen Verbindungen 93. — Bestimmung, von Selen 128, 352; in organischen Verbindungen 138, 238; in Kautschuk 71; in Vulkanisaten 73; in Thiocol 73; in Sulfitablaugen 238; von elementarem Schwefel in Arzneizubereitungen 240; in Pyriten und Schlacken 431; in Kiesen 433.
Schwefeldioxyd, Bestimmung 295; in Melassen 230.
Schwefelsäure, Bestimmung in Salzsäure 433.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung, der Bildung aus Hartgummi 246; in Luft 241; in dunklen und gefärbten Flüssigkeiten 299. — Mikrochemische Fällungsmethoden und Herstellung 186.
Schwermetalle, Reaktion mit Permanganat-Ion 196. — Nachweis im qualitativen Analysengang 422. — Identifizierung 428. — Bestimmung in Mineralwasser 232.
Schwermetall-Salzlösungen, Untersuchung 424.
Seefische, Arsenikgehalt 214.

Selen, Bestimmung 352; in Vulkanisaten 73; in Schwefel 128, 352; in Chrom-Nickel-Stählen 128; in Stahl 129, 352; in an Eisenoxyd armen Alkali-Kalk-Gläsern 353.
Selenige Säure, Bestimmung neben Selensäure, Arsensäure und arseniger Säure 171.
Selensäure, Bestimmung neben arseniger Säure und seleniger Säure 171.
Senfgas siehe β, β'-Dichlordiäthylsulfid.
Siedepunkt, Mikrobestimmung 184.
Silber, Reaktion, mit Permanganat-Ion 197; mit Pikrinsäure 197. — Bestimmung, mit p-Dimethylaminobenzalrhodanin 122; durch photometrische Titration 122; kleiner Mengen in Wasser 367; elektrolytische Mikrobestimmung 208.
Silicate, Bestimmung von Natrium und Kalium 272.
Silicat-Ionen, Entfernen im qualitativen Analysengang 342.
Silicatmineralien, Bestimmung der Kieselsäure 210.
Silicium, Bestimmung in Eisenlegierungen 440.
Sirupe, Bestimmung von Glucose 220.
Sojabohne, Entbitterung 214.
Speck, Einfluß der Fütterung von Küchenabfällen auf die Qualität 216.
Speiseessig, Beurteilung 64.
Speisesenf, Bestimmung von Kochsalz 216.
Spezifisches Gewicht, Bestimmung, von Dinasgegenständen 464; in Stahlwerksteeren 153.
Spodium, Entfärbungsvermögen 222.
Spontanserum, Refraktion 357.
Stachytarpheta, Nachweis in verfälschtem Tee 447.
Stähle, Bestimmung, von Kobalt 127; von Selen 128, 129, 352; von Niob 277; von Chrom 439; von Phosphor 443; der Zinnüberzüge 300; photometrische von Kupfer und Nickel 25.
Stärke, Nachweis in Bier 63. — Bestimmung 67; in der Kartoffelpülpe 67; hydrolytische 222.
Stärkeabbauprodukte, biologische Bestimmung verschiedener Zucker 232.
Stärkesirup, Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin nebeneinander 222.
Stahlblech, Bestimmung der Dicke 300.
Stahlwerksteer, Bestimmung, des spezifischen Gewichtes 153; des Erweichungspunktes 154; von Wasser 156; von Naphthalin 157; von freiem Kohlenstoff 157.
Stickstoff, Nachweis in Milch 361, 365. — Analyse der Stickstoffverbindungen im Meerwasser 5. — Apparat zur Bestimmung 339, 340.
Stoffe, organische, Nachweis, von Kohlenstoff 31; von Wasserstoff 32; von Phosphor 33; von Arsen 34; von Antimon 34. — Gummierte, Bestimmung des Vulkanisationsgrades 76.
Strontium, Bestimmung im Analysengang 422, 424.
Strontiumoxalat 434.
Styrylfarbstoffe, Verwendung in der qualitativen Mikroanalyse 201.
Sublimation 184.
Sublimattabletten, Bestimmung von Quecksilber 80.
Substanzen, organische, Nachweis von Thallium 47. — Organische und anorganische, Fehlermöglichkeiten bei der Arsenbestimmung 303. — Apparat zur katalytischen Hydrierung 270.
Süßwasser, Bestimmung von Ammoniak 5.
Süßwein, Bestimmung des Extraktes 417.
Sulfat, Bestimmung, mit Strontiumchlorid 444; neben Chlorid 120; in natürlichen Wässern, Bodenauszügen und Schlamm 279; in Pyriten und Schlacken 431; in natürlichen und künstlichen Natriumchloridlösungen 433.
Sulfid-Ionen, Bestimmung neben Chlorid- und Rhodanid-Ionen 113.
Sulfit, Nachweis 121, 350.
Sulfitablaugen, Bestimmung von Schwefel 238.
Sulfitzellstoff, Prüfung des Verbrauchs an alkalischer Hypochloritlösung 297.
Suspensionsmessungen, potentiometrische 78.

Tabletten, Bestimmung von Schwefel 240.
Tartrat-Ion, Nachweis 345.
Taubenbrustmuskelsaft, enteiweißter, Bestimmung von Fumarsäure 331.
Teer, Untersuchung 152.
Teeverfälschung, Nachweis 447.

Teigwaren, Bestimmung des Eigehaltes 168.
Tetraserum, Refraktion 357.
Textilstärke, Wertbestimmung 68.
Thallium, Mikroreaktion, mit Ammoniummolybdat 196; mit Dipikrylamin 198; neben Kalium 198. — Nachweis in organischen Substanzen 47. — Bestimmung 34; mit Thionalid 305; mit Chloramin 334; in Erzen und Rohmetallen 312; im Flugstaub der Kiesröstöfen 312. — Trennung, von Gallium 40; von anderen Elementen 309. — Elektrometrische Titration 110.
Thiocol, Bestimmung von Schwefel 73.
Thioglykolsäure-β-Aminonaphthalid siehe Thionalid.
Thioharnstoff, Verwendung in der quantitativen Analyse 1.
Thionalid, Reagens zur Bestimmung von Thallium 305.
Thiosulfatlösung, Einstellung gegen Kupfer 278.
Thiuram, Bestimmung in Kautschuk 75.
Tierleim, Nachweis in Papier 290.
Tinkturen, Untersuchung 301. — Farbmessung 302.
Titan, Nachweis, neben anderen Metallen 203; kleiner Mengen 203. — Trennung von Zirkon 444.
Titanoxyd, Bestimmung von Chrom 438.
Titrationen, potentiometrische 110.
Titrationsendpunkt, Bimetall-Elektrodensysteme als automatischer Bürettenschluß 114.
o-Tolylsemicarbazid, Reagens auf Aldehyde und Ketone 135.
Tomatenkonzentrate, Bestimmung der Trockensubstanz 216.
Tonerde, Bestimmung in Manganerzen 120.
Tonometer zum Studium von Farbe und Glanz weißer Filme 377.
Traubensäfte, Nachweis von bromhaltigen Konservierungsmitteln 217.
2, 4, 6-Trinitrobenzoylchlorid, Reagens zur Identifizierung von Alkoholen 136.
Trinkwasser, Bestimmung, von Mangan 368; von Salpetersäure 449.
Trockensubstanz, Bestimmung, von Zucker 219; in Runkelrüben 158; in flüssigen Lebensmitteln mit Natriumsulfat 403; in Milch 407, 410; in pflanzlichen Produkten 215; in Tomatenkonzentraten 216.
Ultrafiltration von Viscose 285, 286.
Unterphosphorsäure, potentiometrische Bestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure 113.
Uran, fluorescenzanalytischer Nachweis 50. — Volumetrische Bestimmung 52. — Feststellung im Meerwasser 50. — Atomgewicht 35, 37. — Flammenfärbung 431.
Uranyl-Ion, Reduktion im Oxalat-Aktinometer 51.
Urin, Nachweis und Bestimmung in Milch 367.

Vanadin, volumetrische Bestimmung 52. — Schätzung kleiner Mengen in Vanadinerzen 209.
Vanadinerze, Schätzung kleiner Mengen Vanadin 209.
Vanillin, Reaktion 135. — Polarographische Bestimmung in Lebensmitteln 270.
Verarbeitungsprodukte von Milch, Bestimmung der Feuchtigkeit 363.
Verbindungen, organische, Nachweis von Schwefel 93. — Bestimmung von Schwefel 138, 238.
Verchromungsbäder, Bestimmung von Chrom 437.
Verfälschung von Milch, Nachweis 355.
Viscose, Bestimmung der Reife und Ultrafiltration 285.
Viscosität, von Lithographenfirnis, Bestimmung 381. — Von Flüssigkeiten, Apparat zur mikroskopischen Messung 188.
Vitamin C, Bestimmung mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol 448.
Vollmilch, Fluorescenzprobe 366.
Vulkanisate, Bestimmung von Schwefel und Selen 73.
Vulkanisationsgrad von gummierten Stoffen, Bestimmung 76.

Wärmekapazität, Bestimmung mit Zinkoxyd als Normalsubstanz 456.
Wasser, Nachweis, des Zusatzes zu Hackfleisch 214; der Kieselsäure 214. — Bestimmung, von Sulfat 279; der Alkalien 280; von Magnesium 280; der Härte 280; von kleinen Mengen Silber 367; von freiem Chlor in gechlortem Wasser 369; in Braugerste 60; in den bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk erhaltenen Alkoholfraktionen 75; in Stahlwerksteeren 156; in Kartoffelflocken 216; in Milch-

pulver 367; in Butter 408; in Calciumcaseinat 408; in Milchzucker 409; in Glycerin 413; in Glucose und Fructose 415. — Mikrozelle zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in schwerem Wasser 190.
Wasserdampf-Destillationsapparat 212.
Wasser-Phenol-Gemisch, Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur durch Schaeffer- und F-Säure 57.
Wasserstoff, Nachweis in organischen Stoffen 32. — Atomgewicht 39. — Apparat zur Bestimmung 339.
Wasserstoffelektrode für Bodenmessungen 77.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung in oxydierenden und reduzierenden Böden 76. — Vorrichtung zur Befestigung zweier Elektroden zur p_H-Messung 114.
Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung mit Kaliumbromat unter Verwendung von Mangan als Katalysator 391.
Wein, Nachweis, von Microbin 215; von bromhaltigen Konservierungsmitteln 217. — Bestimmung des Extraktes 413.
Weinsäure, Reaktion 133. — Bestimmung in Pflanzenmaterial 133.
Weiße von Papier, Bestimmung 283.
Widerstand von Papier gegen Flüssigkeiten, Bestimmung 291.
Wirtschaftliche Güte einer quantitativen Bestimmungsmethode 386.
Wismut, Bestimmung 347; Mikrobestimmung 205.
Wismutjodwasserstoffsäure, Untersuchung des Beschwerungseffektes an der Salzbildung mit Chinolin-, Thiazol- und Selenazolbasen 202.
Wolfram, Bestimmung 278; in Chrom-Wolfram-Stählen 440.
Wurst, Nachweis der Kieselsäure 214.

Xylenol, Reagens zum Nachweis von Nitrat 81.

Ytterbium, Trennung von anderen seltenen Erden 48.

Zahnlegierungen, Bestimmung von Indium 42.
Zellstoff, Bestimmung, von gebleichten und ungebleichten Fasern 284; der Permanganatzahl 288.
Zellstoffpülpe, Bestimmung der Bleichbarkeit 288.
Zement, Bestimmung, von Kalk 449, 450; des freien Kalkhydrats 451; von Magnesiumoxyd in Gegenwart von Calcium 453; der Lösungswärme 454; des Mischungsverhältnisses 459, 461; der Festigkeit gegenüber salzhaltigen Wässern 463. — Apparat zur Bestimmung der Hydratationswärme 456. — Thermische Charakteristiken 458. — Prüfung, Auswahl und Abnahme für Straßenbau 462. — Bewertung in hydraulischen Baustoffen 463.
Zementmörtel, Bestimmung der Zuschläge 459.
Zementrohmehl, Bestimmung der Kieselsäure 453.
Zement-Traßmischungen, Bestimmung des freien Kalkhydrats 451.
Zentigramm-Elementaranalyse, Apparatur 338.
Ziegenfleisch, Arsenikgehalt 214.
Ziegenleber, Arsenikgehalt 214.
Ziegenniere, Arsenikgehalt 214.
Zink, Reaktion mit Permanganat-Ion 196. — Nachweis mit Styrylfarbstoffen 201. — Bestimmung 270; mit Anthranilsäure 276; in Mineralwasser 234; in Lebensmitteln 445. — Trennung, von Cadmium 1; von Aluminium 348.
Zinkoxyd, Verwendung als Normalsubstanz bei der Bestimmung der Wärmekapazität 456.
Zinn, Bestimmung in Zinnüberzügen auf Stahl 300.
Zinnüberzüge, Bestimmung der Dicke auf Stahl 300.
Zirkon, Nachweis kleiner Mengen 203; Mikronachweis mit Dipikrylamin 198. — Trennung von Titan 444.
Zubereitungen, arzneiliche und kosmetische, Nachweis von Glycerin 301.
Zucker, Bestimmung 218, 231; der Trockensubstanz 219; der Niederschlagskorrektion 220; in Melassen 220; der Zuckerbildung in Mehlen 224; des optimalen Punktes bei der Endsaturation 222; der reduzierenden Zucker in Rohrrohzuckern 224; in Stärkeabbauprodukten 232; reduzierende, Bestimmung 225, 226; in Schokolade 149. — Analyse mehrerer Zuckerarten

228, 230. — Untersuchung der Zwischenprodukte in der Zuckerindustrie 221. — Berechnung des Aschengehaltes 219. — Feststellung des augenblicklichen Standes des Kochprozesses 223. — Verwendung der Müllerschen Lösung in der Zuckerindustrie 224. — Einfluß der Temperatur auf die konduktometrische Bestimmung der Asche 218. — Verwendung von Indikatoren bei der Bestimmung reduzierender Zucker 225. — Apparat zur Extraktion 263.
Zuckerbildung, Bestimmung in Mehlen 221.
Zuckerlösungen, Polarisation 219. — Charakterisierung der Farbe 221. — Klärung 226.
Zuckermischungen, Bestimmung des Fruchtzuckers 223.
Zuckerprodukte, Untersuchung 229.
Zuckerrüben, Bestimmung des Markvolumens 231.
Zuckerrübenblätter, Bestimmung der Oxalsäure 133.
Zuckerrübenprodukte, optische Untersuchung 220.
Zugfestigkeit von Portlandzement, Ermittlung 462.
Zuschläge von Zementmörtel und Beton, Bestimmung 459.
Zwischenprodukte der Zuckerindustrie, Bestimmung der Asche 218.